# **Schlussbericht**

der Forschungsstelle(n)

(1) DECHEMA e.V., Karl-Winnacker-Institut

(2) DECHEMA-Forschungsinstitut

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

> vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

> > geförderten Vorhaben 16294 N

Werkstofftechnische Maßnahmen zur Reduzierung der Abscheidung von Kohlenstoff auf Anlagenbauteilen durch die Blockierung der katalytischen Wirkung von Werkstoffoberflächen

(Bewilligungszeitraum: 01.01.2010 - 31.12.2012)

der AiF-Forschungsvereinigung

DECHEMA e.V.

Frankfurt am Main, 12. März 2013 Ort, Datum

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s) an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

### Zusammenfassung

Die Projektfortsetzung im Anschluss des IGF-Vorhabens 15237N hatte zum Ziel die als geeignete innovative Nickel-Zinn-Beschichtung gegen Metal Dusting zu untersuchen. Die signifikante Verbesserung der Beständigkeit von Stählen gegenüber dem Metal Dusting-Angriff konnte bereits im ersten Projekt durch kurze Auslagerungen gezeigt werden. Dafür wurden zum einen die Korrosionsversuche bis 3000 h verlängert, und zum anderen die Auslagerungstemperatur variiert. Zusätzlich wurden noch Auslagerungen bei 20 bar durchgeführt und ausgewertet.

Die beschichteten ferritischen Stähle P11 und P91 wurden zusätzlich zur Auslagerung bei 620°C auch bei 500°C Metal Dusting-Bedingungen ausgesetzt und die beschichteten hochlegierten Stähle und die Nickelbasislegierung bei 800°C. Es konnte gezeigt werden, dass für die Beständigkeit der Nickel-Zinn-beschichteten niedriglegierten Stähle die Diffusionsgeschwindigkeit von Eisen durch die Schicht und entlang von Korngrenzen ausschlaggebend ist. Da diese bei 500°C langsamer abläuft als bei der höheren Auslagerungstemperatur von 620°C, ist der Werkstoff bleibt länger geschützt. Als allgemeines Problem hat sich aber bei den Auslagerungen des Werkstoffes P91 das Auftreten von Kanteneffekten gezeigt. Die Beschichtung reißt auf, da die thermischen Ausdehnungskoeffizienten sich zu stark unterscheiden.

Die hochlegierten Stähle und die Nickelbasislegierung wiesen eine sehr gute Stabilität bei 620°C bis zum Ende der Auslagerung nach 3000 h auf und dies vorrangig durch die Bildung einer Diffusionsbarriere in der nickelverarmten Interdiffusionszone. Die Beschichtung blieb in ihrer chemischen Zusammensetzung beständig und schützend. Die beschichteten hochlegierten Werkstoffe Alloy 800, Alloy 600 und AISI 321 wurden auch bei 800°C unter Metal Dusting-Bedingungen ausgelagert. Die vor Interdiffusion schützende Barriereschicht zwischen Substrat und Beschichtung bildete sich bei der höheren Temperatur nur für das Substrat Alloy 800 zuverlässig auf der ganzen Probe aus, während es bei den anderen Werkstoffen zur Interdiffusion kam und demnach auch zu Phasenumwandlungen in der intermetallischen Nickel-Zinn-Schicht. Dies führte zu Wachstumsspannungen und Defektbildung.

Im Rahmen von Anfragen durch den projektbegleitenden Ausschuss wurde noch eine Versuchsreihe von Nickel-Zinn-beschichteten Proben in synthetischer Luft durchgeführt, um die Schichtveränderungen bei hohen Sauerstoffpartialdrücken zu untersuchen. Hierzu wurden TGA-Messungen durchgeführt bei 620°C in synthetischer Luft. Die Beschichtung oxidiert, wobei sich zu Beginn vorrangig das Zinnoxid an der Oberfläche bildet. Durch die resultierende Zinnverarmung in der intermetallischen Schicht kommt es zur Phasenumwandlung in eine nickelreichere Phase. Dieser Prozess führt zur Defektbildung in der Beschichtung und es kommt zu innerer Oxidation des Substrats unterhalb der Beschichtung.

Es konnte gezeigt werden, dass ca. 10 h Lufteinwirkung für die Beschichtung tolerabel sind.

Um die Resistenz der Beschichtung gegenüber Sauerstoff zu erhöhen, wurde versucht Oxidschichtbildner einzubauen. Die Diffusion von Titan in die Beschichtung ist bis 25 at% geglückt, jedoch bildet dieses keine ausreichend dichte Oxidschicht. Daher wurde die co-Diffusion mit Aluminium in die Nickel-Zinn-Schicht ausprobiert. Die Kinetik der Bildung von Ni-Al und Ni-Sn-Schichten konnte aber noch nicht hinreichend angepasst werden und daher müsste die resultierende Beschichtungszusammensetzung weiter optimiert werden.

Zusammenfassend wurden die Einsatzgrenzen der Nickel-Zinn-Schicht bestimmt und die Wirksamkeit der Beschichtung bis 3000 h unter Metal Dusting-Bedingungen verifiziert.

#### Die Ziele des Vorhabens wurden erreicht.

# Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrags

el	le
	e

- 1. Prüfung des Langzeitverhaltens und der Lebensdauer durch Verlängerung von Auslagerungszeiten bislang erfolgreicher Beschichtungen.
- 2. Auslagerung bereits erfolgreicher Beschichtungen in aggressiveren Atmosphären und höheren Temperaturen.
- 3. Sputter- und co-Diffusionsversuche mit weiteren Elementen zur Verbesserung der Anhaftung auf Materialien mit hohem Chromgehalt.
- 4. Theoretische Rechnungen zum besseren Verständnis der Wirksamkeit von Nickel-Zinn-Schichten.
- 5. Evaluierung von Beschichtungsverfahren zur Anwendung für technische Bauteile (elektrolytische Verfahren und Suspensionsbeschichtungen).

## Ergebnisse

- Die Auslagerungen der Nickel-Zinn-beschichteten Proben unter Metal Dusting-Bedingungen wurden f
  ür ein breites Spektrum konventioneller Legierungen auf 3000 h verl
  ängert. Nach bestimmten Intervallen wurden Proben entnommen und eingehend untersucht. Es konnten unterschiedliche Interdiffusionsmechanismen identifiziert und bewertet werden bez
  üglich ihres Einflusses auf die Best
  ändigkeit der Schutzwirkung.
- 2. Die ferritischen und vergleichsweise niedriglegierten Stähle P11 und P91 wurden ergänzend bei 500°C ausgelagert, während die hochlegierten Stähle Alloy 800, AISI 321 sowie die Nickelbasislegierung Alloy 600 bei 800°C erprobt wurden zusätzlich zu den fortlaufenden Auslagerungen bei 620°C. Es wurden auch Auslagerungen beschichteter Proben bei 20 bar und 600°C unter Metal Dusting-Bedingungen durchgeführt und ausgewertet.
- 3. Für die Modifizierung der intermetallischen Beschichtung bezüglich der Schädigung durch innere Oxidation oder Interdiffusion der Beschichtung mit dem Substrat wurden zum einen die Ergebnisse aus Punkt 1 genutzt und zum anderen wurde eine Versuchsreihe zur Schädigung der Beschichtung in synthetischer Luft bei 620°C durchgeführt und ausgewertet. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden Modifizierungsversuche durchgeführt und ausgewertet. Es konnte gezeigt werden, dass es möglich ist Oxidbildner in die Schicht einzubringen.
- 4. Anfang des Jahres 2010 wurde eine aufwendige DFT-Berechnung einer dänischen Gruppe veröffentlicht, die die Wechselwirkungen von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und einer intermetallischen Nickel-Zinn-Phase beschreiben. Die darin beschriebenen Zinn-Segregierung an Nickeloberflächen stimmten mit den Beobachtungen dieses Projekts überein und auch die katalytische Inhibierung, die bereits im vorrangegangen IGF-Vorhaben postuliert aber nicht berechnet wurde durch diese Arbeit bestätigt.
- 5. Es wurde gezeigt, dass eine ausscheidungs- und defektfreie Nickel-Zinn-Schicht die beste Schutzwirkung erzielte. Diese kann am besten erreicht werden, wenn eine Nickelschicht auf dem Werkstoff vorgelegt wird, entweder durch thermische oder elektrochemische Abscheidung. Diese muss dann durch Zinn-Diffusion so lange beladen werden, bis die zinnreiche Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Schicht erhalten wird.

## Nutzen für kleine und mittelständische Unternehmen

Beschichtungen auf Anlagenbauteilen werden zumeist von kleinen und mittelständischen Unternehmen hergestellt. Die neuen Erkenntnisse zum Schutz vor Coking und Metal Dusting bringen diesen Firmen einen internationalen Know-How-Vorteil, insbesondere durch die Tatsache, dass die Alternative zu den wirksamen Beschichtungen ausschließlich sehr hochlegierte Stähle und

Nickelbasislegierungen sind, die sich nicht nur durch ihren hohen Preis, sondern auch ihre z. T. komplizierte Verarbeitbarkeit als ungünstig erweisen.

Durch den Nachweis der Schutzwirkung und Beständigkeit der Beschichtung bis 3000 h, sowie die Erfassung der Einsatzgrenzen kann der deutsche Mittelstand dieses Know-How auf Basis von fundierten Erkenntnissen nutzen und vermarkten.

Die detaillierten Querschliffuntersuchungen geben dabei genau vor, wie die resultierende Schicht beschaffen sein sollte und welche Substrate für die Beschichtung bei den entsprechenden Temperaturen in Frage kommen. Dadurch können die Beschichtungsunternehmen ihre, mit eigenen Methoden erzeugten Schichten prüfen und darauf ihre Qualitätssicherung aufbauen. Die aufwendige Grundlagenstudie zur Wirkung und Lebensdauer ist bereits im Rahmen dieses Projekts erfolgt.

Durch die Neuartigkeit der Nickel-Zinn-Schicht als direkte katalytisch inhibierende Schicht sind deutsche KMUs in der Lage eine Vorreiterrolle in der technischen Umsetzung einzunehmen. Plan zum Ergebnistransfer in der Wirtschaft zum Forschungsvorhaben: "Werkstofftechnische Maßnahmen zur Reduzierung der Abscheidung von Kohlenstoff auf Anlagenbauteilen durch Blockierung der katalytischen Wirkung von Werkstoffoberflächen"

## Erwartete Ergebnisse

Im Rahmen dieses IGF-Vorhabens sollte vorrangig die im Vorgängerprojekt erzielte Schutzwirkung der neuartigen intermetallischen Nickel-Zinn-Schicht reproduziert und eingehender untersucht werden. Dabei wurden die Interdiffusionsmechanismen und Einsatzgrenzen evaluiert. Die Ergebnisse geben konkrete Hinweise auf die Einsatzweise der Beschichtung bezüglich Temperatur, Empfindlichkeit gegenüber hohen Sauerstoffpartialdrücken und Substratauswahl.

Mit diesen Daten ist das Konzept der neuartigen katalytischen Vergiftung von Metalloberflächen gegenüber Metal Dusting durch eine Nickel-Zinn-Schicht für den Einsatz in der Industrie mit einem soliden Datensatz hinterlegt.

## Transfer während des Projektverlaufs

Die im projektbegleitenden Ausschuss vertretenen Unternehmen brachten Erfahrungen aus den unterschiedlichsten Bereichen mit ein. Vorrangig war der Anlagenbau vertreten, aber auch Unternehmensberater und Beschichtungsexperten.

Es fanden insgesamt fünf Treffen mit dem projektbegleitenden Ausschuss statt, bei welchen auch zusätzliche und alternative Routen für die Beschichtungsentwicklung diskutiert und geplant wurden, wie auch im anschließenden Abschlussbericht deutlich wird. Das erste Treffen fand bei der Firma Agnion in Pfaffenhofen an der IIm am 2. Februar 2010 statt. Die nachfolgenden Meetings fanden beim DECHEMA-Forschungsinstitut am 28. September 2010, 6. April 2011, 26. Oktober 2011 und 18. April 2012 statt.

Des Weiteren wurde das Projekt auf der EUROCORR 2011 in Stockholm und auf dem EFC Workshop 2012 in Frankfurt u.a. in Form von Vorträgen dem Fachpublikum vorgestellt und diskutiert.

## Industrielle Umsetzung nach Projektende

Mit dem Abschlussbericht dieses Projektes liegt der Industrie ein geeigneter Datensatz für die gezielte Anwendung der neuartigen intermetallischen Nickel-Zinn-Beschichtung hinsichtlich Einsatztemperatur, An- und Abfahrweise sowie Substratauswahl vor. Der Abschlussbericht wird auf der Internetseite des DECHEMA-Forschungsinstituts nach Projektende in deutscher Sprache zum Download bereitstehen. Die Beschichtung ist für sehr harsche Metal Dusting-Bedingungen mit niedrigen Sauerstoffpartialdrücken höchst effizient einsetzbar auf einer Reihe von Werkstoffen.

Demzufolge ist damit zu rechnen, dass nach Testläufen in Anlagen mit der großflächigen Beschichtung begonnen wird. Dies ist innerhalb der nächsten zwei Jahre vorstellbar. Die wachsende Ressourcenknappheit und der hohe Wettbewerbsdruck auf deren Erschließung, verursacht die Notwendigkeit möglichst ressourceneffizient zu produzieren. Rohstoffe, die früher in vergleichsweise geringen Ausbeuten verarbeitet wurden müssen heute effizient mit hohen Produktqualitäten und –ausbeuten prozessiert werden. Für die Erzeugung von Wasserstoff über die Synthesegasroute bedeutet dies, dass möglichst wenig Wasserdampf oder Schwefel im Produktgas enthalten sind. Dadurch steigt die Kohlenstoffaktivität und die Korrosivität des Gases signifikant an.

Dieser entstandene Leidensdruck in der wasserstofferzeugenden Industrie ermöglicht es kleinen und mittelständischen Unternehmen aus Deutschland neuartige und innovative Schutzschichten gegen die katastrophale Aufkohlung und das Metal Dusting auf dem Weltmarkt zu platzieren.

Beschichtungen auf Anlagenbauteilen werden zumeist von kleinen und mittelständischen Unternehmen hergestellt. Die neuen Erkenntnisse zum Schutz vor Coking und Metal Dusting bringen diesen Firmen einen internationalen Know-How-Vorteil, insbesondere durch die Tatsache, dass die Alternative zu wirksamen Beschichtungen sehr hochlegierte Stähle und Nickelbasislegierungen sind, die sich nicht nur durch ihren hohen Preis, sondern auch ihre z. T. komplizierte Verarbeitbarkeit als ungünstig erweisen.

Durch den Nachweis der Schutzwirkung und Beständigkeit der Beschichtung bis 3000 h, sowie die Erfassung der Einsatzgrenzen kann der deutsche Mittelstand dieses Know-How auf Basis von fundierten Erkenntnissen nutzen und vermarkten.

Die detaillierten Querschliffuntersuchungen geben dabei genau vor, wie die resultierende Schicht beschaffen sein soll und welche Substrate für die Beschichtung bei den entsprechenden Temperaturen in Frage kommen. Dadurch können die Beschichtungsunternehmen ihre mit eigenen Methoden erzeugten Schichten prüfen und darauf ihre Qualitätssicherung aufbauen, die ansonsten eine aufwendige Grundlagenstudie erfordern würde.

Durch die Neuartigkeit der Nickel-Zinn-Schicht als direkte katalytisch inhibierende Schicht sind deutsche KMUs in der Lage eine Vorreiterrolle in der technischen Umsetzung einzunehmen.

In Deutschland existieren mehrere KMUs, die aufgrund der Ergebnisse des Projektes die Ni-Sn-Beschichtungen in bestehenden Anlagen, auf Halbzeugen und auf kleine Bauteile aufbringen können.

# Abschlussbericht des Projekts IGF 16294

Werkstofftechnische Maßnahmen zur Reduzierung der Abscheidung von Kohlenstoff auf Anlagenbauteilen durch die Blockierung der katalytischen Wirkung von Werkstoffoberflächen

# **Inhaltsverzeichnis**

Inhaltsve	erzeichnis	2
1. Einl	leitung: Stand des Projektes am Ende der 1. Projektphase	4
1.1	Metal Dusting	4
1.2	Unterscheidung von Metallen in ihrer Reaktivität unter aufkohlenden Bedingungen	5
1.3	Das entwickelte Konzept der funktionalen Beschichtung gegen Metal Dusting	6
2. Ziel	setzung des Fortsetzungsprojekts	8
3. Exp	erimentalteil	9
3.1	Materialauswahl und Probenvorbereitung	9
3.2	Beschichtung	9
3.3	Auslagerungsversuche: Atmosphären, Anlagen	. 10
3.4	Dokumentation und Analytik der Proben	. 11
4. The	oretische Betrachtungen der Beschichtung	. 12
4.1	Gleichgewichtszustand der intermetallischen Nickel-Zinn-Phase	. 12
4.2 Nickel	Thermodynamische Einschätzung des Einflusses von Schwefel auf die intermetallische I-Zinn-Schicht	. 13
5. Erg	ebnisse der Langzeitauslagerungen bei 620°C bis 3000 h	. 15
5.1	Die intermetallische Beschichtung auf Nickel	. 15
5.2	Nickel-Zinn auf niedriglegiertem Stahl (13CrMo44)	. 16
5.3	Nickel-Zinn auf hochlegiertem Stahl (P91; 1.4541; Alloy 800)	. 18
5.4	Nickel-Zinn auf der Nickelbasislegierung Alloy 600	. 24
6. Isot	herme Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen bei 500°C	. 27
7. Isot	herme Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen bei 800°C	. 29
8. Erg	ebnisse der Auslagerungen bei erhöhtem Druck	. 34
9. Einf	fluss von co-Diffusionselementen auf die Ni-Sn-Beschichtung	. 39
10. C	Dxidationsverhalten der Nickel-Zinn-Schicht	. 43
11. Z	usammenfassung	. 45
12. A	Ausblick	. 46
13. V	/eröffentlichungen	. 47
13.1	Vorträge	. 47
13.2	Poster	. 47
13.3	Zeitschriftenbeiträge	. 47
13.4	Schutzrechte	. 48
13.5	Doktorarbeit	. 48

Literaturverzeichnis
----------------------

## 1. Einleitung: Stand des Projektes am Ende der 1. Projektphase

#### **1.1** Metal Dusting

Metal Dusting ist eine Form von katastrophaler Korrosion von Werkstoffen, die seit mehreren Jahrzehnten von Forschungszentren weltweit untersucht wird und dessen Mechanismus bis heute nicht vollständig aufgeklärt ist. Kohlenstoffübersättigte Atmosphären bei 400 bis 800°C mit Kohlenstoffaktivitäten  $a_c \ge 1$  scheiden Kohlenstoff auf Stahl und Nickelbasislegierungen beschleunigt ab, da Übergangsmetalle in der Lage sind die Dissoziation von kohlenstoffhaltigen Molekülen zu katalysieren. Der abgeschiedene Kohlenstoff diffundiert in die Werkstoffmatrix ein, verändert signifikant die Werkstoffeigenschaften und zerstört ihn im schlimmsten Fall. Im Wesentlichen lassen sich die Vorgänge dabei folgendermaßen zusammenfassen:

- I. Katalysierte Dissoziation der kohlenstoffhaltigen Spezies an der Werkstoffoberfläche
- II. Diffusion des abgeschiedenen Kohlenstoffs in die Werkstoffmatrix
- III. Aufkohlung des Werkstoffs
  - i. im Fall von Eisen und Stählen bis zur Bildung von übersättigtem Zementit
  - ii. im Fall Nickel und Nickelbasislegierung erfolgt die Diffusion entlang von Korngrenzen und Defekten in den Werkstoff hinein
- IV. Bildung von Graphit entweder an Korngrenzen oder Defekten der Nickel oder Nickelbasislegierung oder der Zementitschicht im Fall von Eisen und Stahl
- V. Durch die Graphitbildung erzeugte Spannungen im Werkstoff führen zum Aufreißen und Zerstäuben (Metal Dusting), wodurch Mikro- und Nanopartikel des aufgekohlten Werkstoffes herausgelöst werden, die die katalytisch aktive Oberfläche vergrößern und so den Dissoziationsschritt (Siehe Punkt I) weiter beschleunigen.



Abbildung 1: Schadensfall in einer Methanreformierungsanlage. Das Loch in der Reformerwand hat einen Durchmesser von 20mm. Die Reaktorwand bestand aus der Nickelbasislegierung Alloy 600. (1)



Abbildung 2: Ein Coupon 13CrMo44 (15x10x2mm) weist nach 1300h unter im Labor simulierten Metal Dusting-Bedingungen starke Kohlenstoffablagerungen auf. In der Mitte ist die Probe noch zu sehen. Die Abbruchstücke des verfestigten Graphits dieser Probe waren bis zu 15cm lang.

Metal Dusting ist aus vier Gründen sehr problematisch. Zum einen erfolgt auf den Werkstoffoberflächen eine starke Abscheidung von Kohlenstoff (Abbildung 2), die dazu führt, dass ein stark verminderter Kontakt zwischen Werkstoff und Gasphase besteht, wodurch die Funktion von z.B. Wärmetauschern stark eingeschränkt wird. Zweitens wird durch die starke Ausscheidung von Kohlenstoff die Gaszusammensetzung derart verändert, dass zuvor optimierte Prozesse und Reaktionen nicht mehr optimal ablaufen. Drittens werden Rohrquerschnitte durch den anfallenden Koks verstopft (Coking) und es treten Druckabfälle auf. Als letzter und schwerwiegendster Punkt ist der starke Materialabtrag durch das Metal Dusting zu nennen, der häufig nur lokal auftritt, in Form von sogenanntem Pitting, und zu schwerwiegenden Störfällen führen kann. In Abbildung 1 ist so ein Störfall gezeigt (2). In einer Methanreformierungsanlage ist in der zweiten Reaktorkammer nach starkem Materialabtrag durch Metal Dusting (von 3mm auf 0,4-1,0mm Reduzierung) in nur 14 Monaten Laufzeit der Werkstoff (Alloy 600 - Ni15Cr8Fe) aufgerissen und ein Loch mit einem Durchmesser von 20mm entstanden.

Metal Dusting tritt jedoch nicht nur in Reformierungsanlagen auf, sondern auch in allen Anlagen, in denen die Kohlenstoffaktivitäts- und Temperaturbedingungen für Metal Dusting erfüllt sind, z.B. in Kohlevergasern, Ammoniaksyntheseanlagen, vorrangig an Wärmetauschern und in Abhitzekesseln oder gar im Reaktor selbst, wie in Abbildung 1 gezeigt. Des Weiteren sind auch Technologien wie die direkt reformierenden Brennstoffzellen (SOFC) oder auch konventionelle Ölbrenner in Hausanlagen betroffen und zeigen teilweise Metal Dusting wenn, gemäß der neuen EU-Richtlinien der Schwefelgehalt in Heizölen herabgesetzt wird (*3*).

# **1.2 Unterscheidung von Metallen in ihrer Reaktivität unter aufkohlenden Bedingungen**

Es ist bekannt, dass es in Hinsicht auf die Reaktivität unter aufkohlenden Bedingungen drei unterschiedliche Metallklassen gibt (4):

- Zum einen gibt es die Karbid- und Oxidbildner, die entweder unter Metal Dusting-Bedingungen Oxide bilden oder stabile Karbide (Chrom, Aluminium, Titan, Wolfram etc.). Da zum Auslösen des Metal Dustings der Kohlenstoff im Kristallgitter diffusionsfähig bleiben muss, können diese Metalle quasi aufkohlen zeigen aber kein Coking. Des Weiteren haben diese Metalle und deren Karbide keine epitaktische Beziehung zu Graphit und können daher keine Graphitausscheidung im Werkstoff auslösen, was schlussendlich das Metal Dusting hervorruft.
- II. Zum anderen gibt es die stark Metal Dusting-anfälligen Metalle, wie Eisen, Kobalt und Nickel, die keine oder nur metastabile Karbide bilden. Diese Metalle können die Dissoziation kohlenstoffhaltiger Gasphasenspezies katalysieren, was zur primären Kohlenstoffabscheidung an der Oberfläche führt. Die abgeschiedenen Kohlenstoffatome bilden nur eine metastabile Bindung zum Metallzentrum aus. Daher können sie schnell in die Metallmatrix diffundieren. Das Metall an der Oberfläche wird wieder freigegeben, wodurch es in der Lage ist, die nächste Kohlenstoffabscheidung zu katalysieren.

Außerdem haben diese Metalle oder deren Karbide eine epitaktische Beziehung zu Graphit wodurch es zur Graphitausscheidung im Werkstoff kommen kann und das Metal Dusting ausgelöst wird.

III. Die letzte Gruppe sind Metalle, die sich Kohlenstoff gegenüber inert verhalten. Zu diesen Metallen gehören Platin, Gold, Kupfer oder Zinn. Sie weisen eine sehr niedrige Löslichkeit für Kohlenstoff auf und bilden keine Karbide. Aufgrund ihrer Elektronenkonfiguration können diese Metalle die Dissoziation von kohlenstoffhaltigen Gasspezies an der Werkstoffoberfläche nicht katalysieren.

# **1.3** Das entwickelte Konzept der funktionalen Beschichtung gegen Metal Dusting

Die Gruppe III, der in Kapitel 1.2 beschriebenen Elemente, ist hinsichtlich der Blockierung oder Vergiftung der Oberflächenreaktion von Werkstoffen mit den kohlenstoffhaltigen Gasspezies am interessantesten. In der Literatur sind bereits mehrere Konzepte für die Nutzung von Gold oder Kupfer zu finden. Es wurde sogar eine Nickelbasislegierung entwickelt, die einen erhöhten Kupfergehalt von 2 wt% enthält (Alloy 696).

Metal Dusting inhibierende Elemente direkt in einen Werkstoff einzubringen führt meist zu Kompromissen die mechanischen Eigenschaften betreffend. Demzufolge wurde in dem Vorgängerprojekt IGF 15237 der Ansatz verfolgt über eine Beschichtung ausschließlich die Werkstoffoberfläche zu modifizieren und die ursprünglichen Werkstoffeigenschaften zu erhalten.



Abbildung 3: a) Phasendiagramm von Nickel-Zinn. Die intermetallische Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Phase hat einen Schmelzpunkt von 1264°C. b) HSC 5.1 - Berechnung für intermetallische Nickel-Zinn-Phasen bei 650°C in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Die rote Linie bei 1,33x10<sup>-24</sup>bar entspricht dem Sauerstoffpartialdruck der verwendeten H<sub>2</sub>-24%CO-2%H<sub>2</sub>O Metal Dusting-Atmosphäre. Keine der intermetallischen Phasen oxidiert unter diesen Bedingungen.

Als vergleichsweise kostengünstiges Element unter den kohlenstoffinerten Metallen ist Zinn zu finden. Dieses kann zusammen mit Nickel (einem der Metal Dusting anfälligen Metallen) bis zu 1264°C stabile intermetallische Phasen bilden (Abbildung 3a). Diese Phasen sind unter reduzierenden Bedingungen mit niedrigem Sauerstoffpartial auch gegen Oxidation stabil und verbleiben somit intermetallisch (Siehe Abbildung 3b).



Abbildung 4: Bilder zweier Rohrhälften aus 13CrMo44 nach 100 h Auslagerung unter Metal Dusting Bedingungen. Links: beschichtet mit einer Nickel-Zinn-Schicht. Rechts: unbeschichtet.

Diese Beschichtung erwies sich als die erfolgversprechendste aller Beschichtungsmöglichkeiten, die im Vorgängerprojekt in Form eines Sputter-Screenings untersucht wurden. Bereits nach kurzen Auslagerungszeiten unter Metal Dusting-Bedingungen konnte der inhibierende Einfluss deutlich gezeigt werden. In Abbildung 4 sind zwei Rohrhälften aus niedriglegiertem Stahl (13CrMo44) gezeigt, die beide unter Metal Dusting-Bedingungen für 100 h ausgelagert wurden. Die beschichtete Hälfte ist nach der Auslagerung vollkommen sauber, während die unbeschichtete Hälfte bereits zentimeterdicke Kohlenstoffbeläge aufweist.

Für diesen niedriglegierten Stahl wurde die Auslagerung noch bis 2400 h verlängert, bis zum Ende des Vorgängerprojekts.

Es wurde im Projekt IGF 15237 gefunden, dass zwar die Kohlenstoffdiffusion zum Werkstoff unter Metal Dusting-Bedingungen mit Hilfe der Nickel-Zinn-Beschichtung unterbunden wurde, jedoch wurde ich manchen Fällen Oxidation der Interdiffusionszone beobachtet. Demnach kann die Beschichtung unter bestimmten Bedingungen sauerstoffleitend sein. Unter welchen Bedingungen dieses Phänomen auftreten kann ist u.a. Teil dieses Projektes. Die weiteren Fragestellungen des aktuellen Projekts sin im Folgenden dargestellt.

## 2. Zielsetzung des Fortsetzungsprojekts

- I. Die neuentwickelte Nickel-Zinn-Beschichtung bedurfte nach der ersten Erprobung in dem Projekt IGF 15237 weiterer Untersuchungen hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit auf konventionellen Hochtemperaturlegierungen. Da Zinn als Beschichtungselement in unoder niedriglegierten Stählen zur Flüssigphasenversprödung führen kann – muss untersucht werden, ob sich die intermetallische Nickel-Zinn-Beschichtung stabil verhält und es zu keiner Eindiffusion von Zinn weiter in den Werkstoff kommt. Dazu müssen repräsentative Versuchszeiten angesetzt werden. Im Rahmen dieses Projekts wurden 3000 h festgelegt.
- II. Eine weitere Versuchsreihe befasst sich mit der Variation der Auslagerungstemperatur und dem daraus resultierenden Einfluss auf die Nickel-Zinn-Schicht. Neben der repräsentativen Auslagerung bei 620°C (aggressivste Metal Dusting-Bedingung), wurde auch der Einfluss einer niedrigeren Temperatur 500°C bzw. einer höheren mit 800°C untersucht.
- III. Ein weiterer Punkt, dem nachgegangen werden soll, ist das Verhalten Nickel-Zinnbeschichteter Proben unter aggressiveren Metal Dusting-Bedingungen. In diesem Projekt werden Proben untersucht, die unter industrienahen Bedingungen bei 20 bar ausgelagert wurden.
- IV. Parallel zu den Auslagerungsversuchen sollten auch Modifizierungsmöglichkeiten mit co-Diffusionselementen untersucht werden, um zum einen die Interdiffusionsvorgänge zu steuern und zum anderen eine Oxidation der Interdiffusionszone zu unterbinden, wie sie im Vorgängerprojekt gefunden wurde.
- V. Eine weitere Zielstellung war es, alternative Beschichtungsmethoden zu untersuchen, z.B. über eine Schlickerroute.
- VI. Für ein besseres Verständnis der Wirkungsweise der Nickel-Zinn-Beschichtungen sollen in diesem Bericht auch theoretische Betrachtungen hinzugezogen werden.
- VII. Im Projektverlauf kam es in Zusammenarbeit mit dem projektbegleitenden Ausschuss zu zusätzlichen Fragestellungen, die bearbeitet wurden in Bezug auf:
  - Die Oxidationsbeständigkeit der Beschichtung gegenüber Luft bei hoher Temperatur.
  - Die Vermeidung der Auswärtsdiffusion von Eisen aus dem Substratwerkstoff durch die intermetallische Beschichtung.
  - Die theoretische Betrachtung des Einflusses von Schwefel in der Auslagerungsatmosphäre auf die Nickel-Zinn-Beschichtung.

Diese Fragestellungen wurden während des Projekts bearbeitet.

# 3. Experimentalteil

## 3.1 Materialauswahl und Probenvorbereitung

Die verwendeten Werkstoffe sind in Tabelle 1 zusammen mit ihren Zusammensetzungen aufgelistet. Es wurde ein niedriglegierter Stahl verwendet (13CrMo44), vier hochlegierte Stähle (P91, 1.4541, Alloy 800, HK40), von denen der HK40 ein Gussstahl ist, sowie die Nickelbasislegierung Alloy 600 und reines Nickel.

Die Werkstoffe wurden in Form von Coupons mit den Abmessungen 15x10x3 mm<sup>3</sup> verwendet. Um eine reproduzierbare Oberflächenbeschaffenheit zu gewährleisten, wurden alle Probencoupons vor der Beschichtung mit 500 grit SiC-Schleifpapier bearbeitet und gründlich mit Ethanol und Aceton gereinigt. Insbesondere der niedriglegierte Stahl wurde kurz vor der Beschichtung geschliffen, da sich bereits nach kurzer Zeit Oxide an der Oberfläche bilden und das Ergebnis verfälschen.

	Elementanteil in wt%									
Element \ Legierung	Fe	Ni	Cr	С	Si	AI	ті	Mn	Мо	Cu
Alloy 800	Bal.	34	22	0.08	0.5	0.35	0.3	-	-	-
13CrMo44	Bal.	0.030	0.860	0.150	0.210	0.010	-	0.580	0.450	0.060
Alloy 600	6.0- 10.0	Bal.	14-17	0.15	0.5	-	-	1		0.5
P91	Bal.	<0.40	8.0-9.5	0.08- 0.12	0.20- 0.50	max 0.040	-	0.30- 0.60	0.85- 1.05	-
НК40	Bal.	20.5	25	0.4	0.5	-	-	0.5	-	-
1.4541	Bal.	9.00 - 12.00	17.00 - 19.00	max. 0.08	max. 1.00	-	5 x %C	max. 2.00	-	-
Nickel	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-

#### Tabelle 1: Werkstoffzusammensetzungen

#### 3.2 Beschichtung

Im vorherigen Projekt wurde bereits eine geeignete Beschichtungsmethode gefunden, um reproduzierbare Nickel-Zinn-Beschichtungen herzustellen. Diese Methode umfasst zwei Schritte:

Zuerst wird ein definiertes Nickelreservoir an der Couponoberfläche mit Hilfe elektrochemischer Vernickelung vorgelegt. Diese ist ca. 10-20 µm dick.

Diese Nickelschicht wird dann im Pulverpackverfahren mit Zinn angereichert bis sich die gewünschte Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Schicht gebildet hat. Die resultierende intermetallische Beschichtung ist ca. 40µm dick.

Schritt	Element	Methode	Temperatur	Bedingungen	Zeit (h)
1	Nickel	Elektrolytische Abscheidung	Raumtemperatur	Elektrolytlösung: 0,8M Ni(NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; 0,24M NiCl <sub>2</sub> ; 0,5M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	4
2	Zinn	Pulverpack- beschichtung	800°C	Pulvermischung: 93wt% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 6wt% Sn, 1wt% NH <sub>4</sub> Cl Atmosphäre: Ar/5%H <sub>2</sub>	6

Tabelle 2: Beschichtungsparameter der Vernickelung (Schritt 1) und des Pulverpackprozesses (Schritt 2).

Werkstoffspezifisch ist die Dicke der Interdiffusionsschicht. Diese wird im Ergebnisteil diskutiert.

### 3.3 Auslagerungsversuche: Atmosphären, Anlagen

Der Großteil der Auslagerungsversuche wurde isotherm in einem horizontalen Rohrofen durchgeführt. Die Proben wurden in einzelnen Keramiktiegeln in einer Zone mit konstanter Temperatur in der Ofenmitte platziert. Das Quartzrohr des Ofens wurde geschlossen und an die Gasein- und -auslässe angeschlossen. Für mindestens einen Tag wird die Apparatur bei Raumtemperatur mit Argon gespült. Dann wird die Auslagerungsatmosphäre zugeschaltet (H<sub>2</sub> -24% CO - 2% H<sub>2</sub>O) und gleichzeitig aufgeheizt. Der Wasserdampf wird mit Hilfe einer temperierten Nafion-Membran dosiert. Über die Temperatur des Wassers, das die Membran umspült lässt sich der



Abbildung 5: Foto der TGA-Anlage, schematischer Aufbau und Temperatur/Zeit-Ablauf einer Messung.

Anteil verdampfenden Wassers in den Gasstrom einstellen.

Nach Ablauf der Versuchsdauer wird die Atmosphäre auf Argon umgestellt und der Ofen kühlt herunter.

Im Verlauf des Projekts wurde auch die Oxidationsstabilität der Schichten geprüft, mit Hilfe von TGA-Messungen in synthetischer Luft bei 620°C. Der TGA-Aufbau ist in Abbildung 5 gezeigt, sowie schematisch der Ablauf einer Messung.

## 3.4 Dokumentation und Analytik der Proben

Die Proben wurden mit folgenden Methoden dokumentiert und analysiert:

- Stereolupe, Lichtmikroskop f
  ür makroskopische Aufnahmen der Probenoberfl
  äche sowie Querschliffuntersuchungen
- XRD zur Oberflächenanalyse
- REM-EDX zur Oberflächen- und Querschliffcharakterisierung
- ESMA zur Erstellung von Elementverteilungsbildern und Linescans von Querschliffen

## 4. Theoretische Betrachtungen der Beschichtung

## 4.1 Gleichgewichtszustand der intermetallischen Nickel-Zinn-Phase

Parallel zum Beginn des hier beschriebenen IGF-Projektes erschien eine Veröffentlichung im Zusammenhang mit einer Doktorarbeit von Souheil Saadi über DFT-Berechnungen des Grundzustandes der intermetallischen Ni<sub>3</sub>Sn-Phase und dessen Interaktion mit Wasserstoff-, Wasser-



Abbildung 6: Querschliff eines Nickel-Zinn-beschichteten 1.4541-Coupon nach dem Zinn-Pulverpackverfahren bei 650°C. Bei dieser Temperatur wurde die elektrochemisch vorgelegte Nickelschicht noch nicht vollständig mit Zinn zur intermetallischen Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Phase umgesetzt. Es existiert an dieser gezeigten Position eine ca. 20 µm dicke, gut anhaftende Nickelzone mit einem Zinngehalt unter 0,5 at% (Siehe Linescan). Im Gegensatz zu der in Abbildung 7 gezeigten Position nimmt die Zinnkonzentration kontinuierlich ab.

oder Kohlenmonoxidmolekülen (5). Es konnte gezeigt werden, dass sowohl Kohlenmonoxid als auch Kohlenstoff bevorzugt an nickelreichen Zentren anbinden, und insbesondere an solchen, die sich an Stufen an der Oberfläche befinden, z.B. Ni(211). Es wurde in der Veröffentlichung aber auch beschrieben, dass gerade diese Stufen in der energetisch günstigsten Oberflächenmodifikation bevorzugt mit Zinn besetzt sind. Das Zinn segregiert an die Oberfläche des Nickels und überdeckt die katalytisch aktiven Nickelzentren.



Abbildung 7: Gleiche Probe, wie in Abbildung 6 beschrieben, an einer anderen Position, an welcher die elektrochemisch vorgelegte Nickelschicht keine gute Haftung zum Substrat aufwies. An dieser verfügbaren Oberfläche segregiert das im Nickel gelöste Zinn in Form von Ni<sub>3</sub>Sn.

Dieses in der Veröffentlichung DFT-simulierte Segregationsverhalten von Zinn an die Nickeloberfläche konnte in dieser Arbeit experimentell gezeigt werden. Bei einem Beschichtungsversuch von Nickel-Zinn auf der Legierung 1.4541 nach dem Verfahren, das in Kapitel 3.2 beschrieben wurde, mit Ausnahme der Pulverpacktemperatur, die in diesem Fall nur 650°C betrug, wurde die elektrochemisch vorgelegte Nickelschicht nicht vollständig mit Zinn angereicht. Es verblieb ein zirka 20 µm dickes Nickelreservoir unter den intermetallischen Nickel-Zinn-Phasen. Diese Nickelschicht war teilweise gut anhaftend auf der Werkstoffoberfläche (Abbildung 6) und teilweise schlecht anhaftend (Abbildung 7).

In Abbildung 6 ist eine Position gezeigt, an welcher die Anhaftung der Nickelschicht auf dem Substrat 1.4541 optimal ist. Der Zinngradient zeigt nach der Pulverpackbeschichtung zwei Plateaus, eines für die zinnreiche Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Schicht an der Oberfläche und darunter eines für die Ni<sub>3</sub>Sn-Phase. Anschließend fällt der Zinnanteil im Nickelreservoir schnell unter 0,5 at%, wie in den Linescans dargestellt ist.

In Abbildung 7 verläuft der Schichtaufbau analog zu dem in Abbildung 6 gezeigten, jedoch haftet hier die Vernickelung nicht so gut auf dem Substrat. Es ist ein Spalt entstanden und somit eine zusätzliche Oberfläche. An dieser neuen Oberfläche hat sich das Ausscheidungsverhalten von Zinn gezeigt, wie es in den DFT-Simulationen prognostiziert hat. Es hat sich eine sehr dünne Ni<sub>3</sub>Sn-Phase gebildet, obwohl in dem darüber liegenden Nickelreservoir weniger als 0,5 at% Zinn gelöst sind.

Die Konsequenz aus diesem Verhalten ist, dass mit Hilfe einer Zinnbeschichtung die katalytisch aktiven Nickelzentren an der Oberfläche immer abgesättigt sein werden.

## 4.2 Thermodynamische Einschätzung des Einflusses von Schwefel auf die intermetallische Nickel-Zinn-Schicht

Die Abschätzung der Beständigkeit der intermetallischen Nickel-Zinn-Schicht in einer schwefelwasserstoffhaltigen Atmosphäre erfolgte auf Anfrage des projektbegleitenden Ausschusses. Mit Hilfe der thermodynamischen Kalkulationssoftware HSC 5.1 konnte das



Abbildung 8: Phasenstabilitätsdiagramm der intermetallischen Nickel-Zinn-Phasen mit steigendem Schwefelgehalt in der Umgebung bei 620°C.

Phasenstabilitätsdiagramm für die intermetallischen Nickel-Zinn-Phasen in Abhängigkeit des Schwefelgehaltes bei 620°C erstellt werden (Abbildung 8). Als allgemeiner Trend hat sich ergeben, dass mit steigendem Zinngehalt die intermetallischen Phasen stabiler gegen Sulfidierung werden. Für eine bessere Aussage zu den entstehenden Spezies, wurde die in diesem Projekt genutzte Metal Dusting-Atmosphäre als Berechnungsbasis genutzt und mit 0,5% Schwefelwasserstoff modifiziert. Die errechnete Gleichgewichtszusammensetzung über einem Überschuss an Ni<sub>3</sub>Sn kann Tabelle 3 entnommen werden. Sowohl Nickel- als auch Zinnsulfide entstehen unter diesen Bedingungen. Die intermetallische Nickel-Zinn-Schicht sollte daher keinen sulfidierenden Bedingungen ausgesetzt werden.

Tabelle 3: Gleichgewichtszusammensetzung einer mit Schwefel modifizierten Metal Dusting-Atmosphäre H<sub>2</sub> - 24% CO-1,5% H<sub>2</sub>O - 0,5% H<sub>2</sub>S mit Ni<sub>3</sub>Sn bei 620°C berechnet mit Factsage 6.1. Alle Spezies mit einem Prozentanteil unter  $10^{-6}$  wurde nicht in der Tabelle mit aufgelistet bis auf Schwefelwasserstoff.

Gleichgewichtskomponenten	Molare Zusammensetzung der Gleichgewichtskomponenten	Prozentualer Anteil der Gleichgewichtskomponenten
H <sub>2</sub> (g)	5,62E-02	69,36
CO(g)	1,00E-02	12,33
C	6,92E-03	8,53
CH <sub>4</sub> (g)	4,79E-03	5,90
CO <sub>2</sub> (g)	2,14E-03	2,64
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,01E-04	0,62
Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	2,51E-04	0,31
SnS	2,51E-04	0,31
SnO	7,76E-08	0,0000957
Ni <sub>3</sub> Sn	5,13E-08	0,0000633
NiO	5,01E-08	0,0000618
SnO <sub>2</sub>	6,76E-09	0,000083
H <sub>2</sub> S(g)	1,00E-36	0,000000

#### 5. Ergebnisse der Langzeitauslagerungen bei 620°C bis 3000 h

Coupons verschiedener Werkstoffe wurden mit dem in Kapitel 3.2 beschriebenen Beschichtungsverfahren präpariert und isotherm in dem in Kapitel 3.3 aufgeführten Ofen ausgelagert. Die Auslagerungstemperatur betrug 620°C und die Metal Dusting-Atmosphäre war H<sub>2</sub> – 24% CO – 2% H<sub>2</sub>O. Dies ist eine bereits oft in der Literatur genannte Standardatmosphäre, die Metal Dusting-anfällige Werkstoffe bereits in wenigen Stunden deutlich schädigt (Siehe Abbildung 4).

#### 5.1 Die intermetallische Beschichtung auf Nickel

Bei reinen Nickelcoupons ist der Vernickelungsschritt überflüssig vor der Pulverpackbeschichtung mit Zinn. Es stellt für diese Proben die Frage, ob das Zinnreservoir an der Oberfläche im Laufe der Auslagerung verloren geht. Wie bereits im Kapitel 4.1 beschrieben wurde, deuten DFT-Berechnungen und experimentelle Beobachtungen darauf hin, dass es immer zu einer bevorzugten Anreicherung von Zinn an der Nickeloberfläche kommt. Aufgrund des hohen Nickelreservoirs stabilisiert sich nicht die zinnreiche Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Phase, sondern die nickelreiche Ni<sub>3</sub>Sn-Phase. Die Löslichkeit von Zinn in Nickel ist sehr niedrig (Siehe Phasendiagramm in Abbildung 3).



Abbildung 9: Backscatter-Elektronenbild der Zinn-Pulverpackbeschichteten Nickelcoupons vor und nach der Auslagerung und die dazugehörenden Linescans. Vor der Auslagerung überwiegt die Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Phase in der Beschichtung während nach 2550 h ausschließlich die Ni<sub>3</sub>Sn-Phase vorliegt.

Dieses bereits theoretisch prognostizierte Verhalten hat sich bestätigt. Nach Beendigung der Auslagerung, in diesem Fall nach 2550 h, wurde eine Schichtdickenveränderung festgestellt (Abbildung 9). Diese lässt sich auf die Phasenumwandlung der zinnreichen Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Phase in die nickelreiche Ni<sub>3</sub>Sn-Phase zurückführen.



Abbildung 10: Inerte Füllpartikel aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wie sie nach der Pulverpackbeschichtung stark anhaftend auf der Ni-Sn-Beschichtung zurückbleiben können.

Es hat sich keine nennenswerte Interdiffusionsphase ausgebildet. Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit von Zinn in Nickel sinkt der Zinnanteil unterhalb der intermetallischen Phase sehr schnell unter 1 at%. Weder der Werkstoff noch die Beschichtung wurden durch Aufkohlung oder Metal Dusting angegriffen.

# 5.2 Nickel-Zinn auf niedriglegiertem Stahl (13CrMo44)



Abbildung 11: Massenänderungsverlauf der am längsten ausgelagerten zinnbeschichteten Nickelprobe. Der erste Masseverlust lässt sich auf das nachträgliche Abplatzen von Füllpartikeln (Siehe Abbildung 10) des Pulverpackprozesses zurückführen.

Die hohe Stabilität der Nickel-Zinn-Beschichtung, wie sie auf reinem Nickel vorliegt konnte auf niedriglegiertem Stahl nicht erreicht werden. Dennoch konnte die Beständigkeit des Werkstoffs signifikant erhöht werden. Während auf unbeschichteten Proben bereits nach 100 h große Mengen an Kohlenstoffabscheidungen gefunden wurden (Abbildung 4), wies der Nickel-Zinn-beschichtete Coupon nach 3000 h unter Metal Dusting-Bedingungen makroskopisch keine wesentlichen Veränderungen auf. Lediglich die Farbe hat sich verändert sowie die Menge an Pulverpackrückständen auf der Oberfläche (Abbildung 12).



Abbildung 12: 13CrMo44-Coupon nach der Beschichtung mit anhaftenden Pulverpackrückständen und der Coupon nach 1100, 2400 und 3000h Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen. Es haben sich keine Kohlenstoffabscheidungen gebildet. Lediglich die Farbe hat sich geändert und die Pulverrückstände wurden mit der Zeit weniger.

Im Querschliff wurden jedoch signifikante Veränderungen vorgefunden. Die Nickel-Zinn-Schicht, wie sie im beschichteten Zustand vorlag wurde Schritt für Schritt durch die Diffusion von Eisen aus dem

Substrat an die Oberfläche umgewandelt. An der Oberfläche formt das Eisen mit Zinn aus der intermetallischen Beschichtung und Kohlenstoff aus der Atmosphäre ein Perovskit-Karbid Fe<sub>3</sub>SnC. Nach 500 h ist diese Schicht 1-2 µm dünn (Abbildung 13). Nach 2400 h hat das Perovskit-Karbid bereits eine Dicke von stellenweise 20 µm erreicht. Die Fe<sub>3</sub>SnC-Phase ist nickelfrei. Nickel kann dieses Karbid nicht bilden und verbleibt daher in der intermetallischen Ni<sub>3-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn<sub>2</sub>-Schicht (*6*). Zwischen der Fe<sub>3</sub>SnC- und der Ni<sub>3-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn<sub>2</sub>-Schicht hat sich nach 2400 h Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen Zementit gebildet. Durch die kontinuierliche Diffusion von Eisen in und durch die intermetallische Phase, sowie durch den Zutritt von Kohlenstoff durch die Karbidschicht an der Oberfläche nimmt die Menge an gebildeten Zementit immer weiter zu. Nach 3000 h unter Metal Dusting-Bedingungen ist die Schicht quasi aufgebläht worden und nur Fragmente der intermetallischen Ni<sub>3-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn<sub>2</sub>-Schicht sind noch als helle Inseln und dünne Zone unter der Zementitschicht auszumachen.



Abbildung 13: Drei Nickel-Zinn-beschichtete 13CrMo44-Proben, die nach drei unterschiedlichen Metal-Dusting-Auslagerungszeiten im Querschliff untersucht wurden.

Die kontinuierliche Kohlenstoffaufnahme und Bildung von Zementit spiegelt sich in der Massenzunahme der Probe wieder (Abbildung 14). Es ist jedoch hervorzuheben, dass es trotz der dicken Zementitschicht zu keiner Graphitbildung kommt, wie es eigentlich für Coking typisch ist. Auch andere Kennzeichen von Metal Dusting, wie z.B. Pitting treten nicht auf.



Abbildung 14: Verlauf der Massenänderung der 3000 h ausgelagerten, Nickel-Zinn-beschichteten Probe 13CrMo44.

Ein minimaler Gehalt an Zinn im Zementit (~0,3 at% gemessen per ESMA-Linescan) scheint demnach die epitaktische Graphitausscheidung zu unterbinden. Da jedoch davon ausgegangen werden kann, dass mit zunehmender Auslagerungszeit auch die Menge an Zementit weiter zunehmen wird, ist es nur eine Frage der Zeit, bis der Zinngehalt eine kritische Konzentration unterschreiten wird. Somit kann man zwar von einer signifikanten Verbesserung des Verhaltens des Werkstoffs unter Metal Dusting-Bedingungen sprechen (vgl. Abbildung 4), jedoch nicht von einem dauerhaften Schutz.

## 5.3 Nickel-Zinn auf hochlegiertem Stahl (P91; 1.4541; Alloy 800)

Nickel-Zinn-beschichtete Proben aus hochlegiertem Stahl zeigten ein anderes Verhalten: Im Gegensatz zum niedriglegierten Stahl, beschrieben in Kapitel 5.2, kam es nur stellenweise beim beschichteten martensitischen P91-Stahl zur Diffusion von Eisen in die intermetallische Nickel-Zinn-Schicht, zur Bildung von Fe<sub>3</sub>SnC kam es in diesem Fall jedoch nicht. Ebenso kam es bei den beschichteten austenitischen Stählen 1.4541 und Alloy 800 weder zur Diffusion von Eisen in die intermetallische Beschichtung noch zur Nickeldiffusion, die eine Umwandlung von Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> zu Ni<sub>3</sub>Sn hätte verursachen können.

Die Stabilität der intermetallischen Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Beschichtung auf diesen Werkstoffen ließ sich auf die hohe Stabilität der Interdiffusionsschicht zurückführen. Daher wurden diese Interdiffusionsschichten genauestens untersucht und sollen im Folgenden beschrieben werden:

#### P91

Der martensitische Werkstoff P91 mit 9 wt% Chrom wies eine bedingte Stabilität der intermetallischen Beschichtung auf. Die Nickel-Zinn-beschichtete Probe, die in Abbildung 15 gezeigt ist, weist nach 500 h Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen bereits eine deutliche Diffusion von Eisen aus dem Grundwerkstoff in die Beschichtung auf. Jedoch ist die Diffusion von Eisen durch die intermetallische Schicht nicht so stark ausgeprägt, wie bei dem niedriglegierten Stahl derselben Auslagerungszeit. Im starken Gegensatz zu dieser Probe zeigt eine andere Probe nach 3000 h Auslagerung keine Diffusion von Eisen in die Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Schicht (Abbildung 16). Der Unterschied zwischen beiden Proben kann ebenfalls den beiden Linescans entnommen werden: Das Nickelreservoir, das für die Ausbildung der Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Beschichtung anhand der elektrochemischen Vernickelung vorgelegt wurde ist bei der in Abbildung 15 gezeigten Probe nicht ausreichend. Dennoch konnte anhand von XRD-Messungen nachgewiesen werden, dass sich die Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Struktur gebildet hat. In diesem Fall wurden Nickelpositionen in der intermetallischen Phase durch Eisen substituiert. Wenn man im Linescan die Eisen- und Nickel-Konzentrationen in der intermetallischen Phase.

Im Gegenzug dazu ist in der, in Abbildung 16 gezeigten Probe ein Überschuss an Nickel vorgelegt worden. Ein Teil der Vernickelung hat eine Interdiffusionszone mit dem Werkstoff gebildet. Da ausreichend Nickel vorhanden war, kam es während der gesamten 3000 h zu keiner Eisendiffusion in die intermetallische Beschichtung. Die chemische Beständigkeit der Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Beschichtung ist sehr gut gegenüber der Metal Dusting-Atmosphäre und gegenüber der Interdiffusion mit dem Werkstoff falls ausreichend Nickel vorgelegt wird.



Abbildung 15: Querschliffbild einer 500h unter Metal Dusting-Bedingungen ausgelagerten, Nickel-Zinn-beschichteten Probe P91. Der Schliff wurde mittels ZnSe eingefärbt um unterschiedliche Phasen im Lichtmikroskop besser sichtbar zu machen. Die kleinen Ausscheidungen unterhalb der intermetallischen Beschichtung wurden als Phase a) gekennzeichnet und als Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> identifiziert. Im Linescan ist deutlich zu erkennen, dass Eisen in die Beschichtung diffundiert ist.

Es kommt jedoch zu Kanteneffekten bei den Probencoupons. Dies ist grundsätzlich ein Hinweis auf auftretende Spannungen zwischen der Beschichtung und dem Substratwerkstoff. In diesem Fall werden diese durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten hervorgerufen. Zwar liegt der Ausdehnungskoeffizient zwischen P91 mit 14,1 x  $10^{-6}$  K<sup>-1</sup> bei 600°C und Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> mit 15,5 x  $10^{-6}$  K<sup>-1</sup> bei 600°C ziemlich nah beieinander, trotzdem treten signifikante Spannungen beim Abkühlen auf. Während der Ausdehnungskoeffizient bei 300°C von P91 nur noch 12,9 x $10^{-6}$  K<sup>-1</sup> beträgt sinkt er für die intermetallische Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Beschichtung auf 14,7 x $10^{-6}$  K<sup>-1</sup> ab. Durch diese Werte kann man sich auch leicht erklären, weshalb die Randeffekte erst nach mehreren Auslagerungszyklen auftreten. In Abbildung 17 ist der 3000 h ausgelagerte Probencoupon zusammen mit der Massenänderungskurve gezeigt. Erst nach 1600 h und demnach dreimaligem Aufheizen und wieder Abkühlen konnte das erste Anzeichen von Pitting ausgemacht werden. Anschließend verstärkten sich die Effekte bis zum Ende der Auslagerung nach 3000 h. Die Probenflächen waren nicht angegriffen.



Abbildung 16: Querschliffbild einer 3000 h unter Metal Dusting-Bedingungen ausgelagerten, Nickel-Zinn-beschichteten Probe P91 und der korrespondierende Linescan. Es ist deutlich die nickelreiche Interdiffusionszone unterhalb der Ni-Sn-Schicht auszumachen.

Der Querschliff, wie er in Abbildung 16 gezeigt ist, zeigt weder einen Angriff der intermetallischen Phase noch der Interdiffusionszone.

Die Nachuntersuchung ergab, dass es entlang der Kanten zu horizontalen Rissen in der Interdiffusionszone gekommen ist und diese dann vertikale Risse entlang der Korngrenzen der intermetallischen Beschichtung verursachten. Durch diese Risse hatte die Metal Dusting-Atmosphäre Zugang zu dem Substratwerkstoff und verursachte das Pitting. Das Pitwachstum wurde dann durch die laterale Verbreiterung des Aufkohlungsbereiches unterhalb der Beschichtung verursacht.



Abbildung 17: Massenänderungsverlauf des für 3000 h unter Metal Dusting-Bedingungen ausgelagerten, Nickel-Zinnbeschichteten P91-Coupons und die dazugehörenden Probenbilder. Erst nach 1600 h ist der erste Ansatz von Pitting zu erkennen. Darauffolgendes Pitting beschränkte sich ausschließlich auf die Kanten. Das in Abbildung 16 gezeigte Querschliffbild zeigt die Probenmitte, wo weder die Schicht noch das Substrat in irgendeiner Form korrodiert wurde.

#### 1.4541

Der Werkstoff 1.4541 enthält im Vergleich zum P91 noch 9-12 wt% Nickel und auch sein Chromgehalt ist mit 17-19 wt% signifikant höher. Er gehört damit zu den austenitischen Stählen. Jedoch ist der Nickelgehalt noch so niedrig, dass teilweise Martensit und auch  $\delta$ -Ferrit im Gefüge zu finden sind. Diese Legierung stellt demnach den Übergang zwischen den ferritischen Werkstoffen und den hochlegierten austenitischen Werkstoffen dar.



Abbildung 18: Querschliffbild einer 500 h unter Metal Dusting-Bedingungen ausgelagerten, Nickel-Zinn-beschichteten Probe 1.4541, sowie Elementverteilungsbilder einer analog beschichteten Probe nach 1900 h Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen.

Dieser Werkstoff konnte mit Hilfe der Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Beschichtung erfolgreich geschützt werden. Der Auslagerungsversuch wurde nach 3000 h beendet, ohne das die Proben angegriffen waren. Aus der Charakterisierungsarbeit sind in Abbildung 18 die Querschliffe zweier Proben gezeigt. Zum einen ist auf der linken Seite eine Lichtmikroskopaufnahme eines Querschliffs einer 500 h ausgelagerten Probe gezeigt. Die Probe wurde geätzt, um etwaige σ-Phasenausscheidungen sichtbar zu machen. Auf der rechten Seite sind die Elementverteilungsbilder einer identischen Probe nach 1900 h Auslagerung gezeigt. Sowohl nach 500 h als auch 1900 h haben sich weder die Beschichtung noch die Interdiffusionszone verändert. Beide Proben weisen einen äquivalenten Anteil an σ-Phasenausscheidung und ferritischen Bereichen in den Interdiffusionszonen auf. Diese Zone ist nickelverarmt und fungiert als Interdiffusionsbarriere zwischen der intermetallischen Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Beschichtung und dem Werkstoff.



Abbildung 19: Massenänderungsverlauf während einer 3000 h-Auslagerung eines Nickel-Zinn-beschichteten 1.4541-Coupons. Der anfängliche Massenverlust lässt sich auf Pulverpackpartikel zurückführen, die sich nach dem ersten Auslagerungsabschnitts von der Probe gelöst haben.

Es kam in diesem Fall weder zu einer Diffusion von Zinn in den Werkstoff noch zur Diffusion von Eisen oder Nickel in die Beschichtung. Dies gibt der Beschichtung die nötige chemische Stabilität, um weder eine äußere Fe<sub>3</sub>SnC-Schicht zu bilden, wie in Kapitel 5.2 zu Bilden noch einer Phasenumwandelung von Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> zu Ni<sub>3</sub>Sn zu unterliegen. Die Beschichtung verhielt sich inert gegenüber der Metal-Dusting-Umgebung. Dies spiegelt sich auch im Verlauf der Massenänderung wieder (Abbildung 19). Nachdem ein paar Pulverpackbestandteile nach dem ersten Auslagerungszyklus abgefallen sind verblieb das Probengewicht annähernd konstant.

#### Alloy 800

Alloy 800 ist mit 34 wt% Nickel und 22 wt% Chrom mit Abstand der höchstlegierte Stahl, der in diesem Projekt untersucht wurde. Wie bereits im vorherigen Kapitel beschrieben wurde, hat der Chromgehalt einen entscheidenden Einfluss auf das Interdiffusionsverhalten der Beschichtung mit



Abbildung 20: Ternäres Cr-Fe-Ni-Phasendiagramm bei 650°C (7). Eingezeichnet ist die Ausgangszusammensetzung der Legierung Alloy 800 (unter Vernachlässigung weiterer Legierungselemente) und das Verhältnis der drei Elemente in der Interdiffusionszone.

dem Substrat. Ein hoher Chromgehalt führt zum einen zur Ausbildung von Chromkarbiden, als auch zur Bildung der  $\sigma$ -Phase insofern der Nickelanteil niedrig ist. In Abbildung 20 ist das ternäre Phasendiagramm von Chrom, Eisen und Nickel bei 650°C gezeigt. Zeichnet man hier die Zusammensetzung der Legierung Alloy 800 unter Vernachlässigung weiterer Elemente ein, so liegt diese im reinen  $\gamma$ -Phasengebiet. Analysen der Interdiffusionszone zeigen wie bereits erwähnt eine Phasenzusammensetzung aus  $\alpha$ - und  $\sigma$ -Phase. Dies bedeutet, dass der Nickelanteil um ca. 30%



Abbildung 21: Ni-Sn-beschichtete Alloy 800-Probe im Querschliff nach 500 h Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen: a) im Lichtmikroskop unter Verwendung eines Polarisationsfilters; b) nach elektrolytischer Ätzung des Querschliffs in 10%iger NaOH-Lösung zur Hervorhebung der σ-Phase; c) nach Bedampfung des Querschliffs mit ZnSe zur Hervorhebung aller Phasen der Interdiffusionszone. Die Ni-Sn-Schicht erscheint tief violett unter diesen Bedingungen.

gesunken sein muss in dieser Zone. Diese Zone hat nach 500 h Auslagerung eine Dicke von 6-10  $\mu$ m, die sich dann bis 3000 h unter Metal Dusting-Bedingungen nicht mehr verändert. Sie wurde auf zwei Arten analysiert und visualisiert: zum einen wurden am Querschliff unterschiedliche lichtmikroskopische Methoden angewendet (Siehe Abbildung 21), zum anderen kam auch die wellendispersive Mikrosonde zum Einsatz (Abbildung 23).

Die lichtmikroskopisch aufgenommenen Bilder zeigen im polarisierten Licht deutlich die großen Körner der Ni-Sn-Schicht auf. Knapp oberhalb der Interdiffusionszone kommt es vermehrt zur Bildung von Poren in der intermetallischen Schicht. Diese sind sehr wahrscheinlich auf den Kirkendall-Effekt zurückzuführen, aufgrund der Diffusionsvorgänge während des Beschichtungsprozesses. Zinn diffundiert vergleichsweise langsam in die Vernickelung ein, während Nickel schneller nach außen diffundiert. Daher kommt es zur Porenbildung in der intermetallischen Schicht nahe der Interdiffusionszone.



Abbildung 22: Makroskopische Aufnahmen eines Probencoupons (Ni-Sn-beschichtete Alloy 800-Proben) nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten unter Metal Dusting-Bedingungen. Es wurden keine Beläge entfernt oder andere Reinigungsschritte durchgeführt.

Entlang der Korngrenzen in der intermetallischen Beschichtung kommt es zu Ausscheidungen von eisen- und chromhaltigen Phasen. Mit dem Lichtmikroskop sind diese nur schwer auszumachen. In Abbildung 21 b) sind nahe der Poren einige größere Ausscheidungen als kleine helle Punkte in der intermetallischen Schicht zu erkennen. Im äußeren Teil der intermetallischen Beschichtung erscheinen diese Phasen dunkel, da hier durch den Zutritt von Sauerstoff das Chrom oxidiert wird, selbst bei einem so niedrigen Sauerstoffpartialdruck, wie er unter den verwendeten Metal Dusting-Bedingungen auftritt (10<sup>-24</sup> bar).

Die Elementverteilungsbilder in Abbildung 23 zeigen deutlich den heterogenen Aufbau der Interdiffusionsschicht. Nickel erreicht in dieser Zone ein Minimum. Spotmessungen haben Konzentrationen von 1,7 bis 3 at% Nickel ergeben. Diese Werte liegen deutlich im ferritischen Bereich. Hinzu kommen noch andere Legierungselemente, die entweder ferrit- bzw. σ-Phasen- oder austenitstabilisierend wirken. Silizium ist ein starkes σ-phasenstabilisierendes Element. Im Elementverteilungsbild zeigt daher neben Chrom insbesondere Silizium die Position und Menge an gebildeter σ-Phase an.

Die Interdiffusionszone erwies sich als sehr stabil und als effektive Diffusionsbarriere während der gesamten Auslagerungszeit. Es kam weder zu einer Auswärtsdiffusion von Nickel in die



nach 500 h Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen

Abbildung 23: Elementverteilungsbilder zweier Querschliffe von Ni-Sn-beschichteten Alloy 800-Proben nach 500 bzw. 3360 h unter Metal Dusting-Bedingungen. Die Interdiffusionszone hat sich in ihrer Ausdehnung kaum verändert und auch die Verhältnisse von α-Ferrit und σ-Phase sind annähernd identisch.

intermetallische Beschichtung, was zu einer Phasenumwandlung von Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> zu Ni<sub>3</sub>Sn hätte führen können, noch wurde Zinn unterhalb der Interdiffusionszone im Werkstoff gefunden. Durch die hohe Stabilität des Schichtaufbaus, konnte die kohlenstoffinerte Wirkung der Beschichtung bis zum Ende der Auslagerung nach 3360 h aufrechterhalten werden (Abbildung 22).

#### 5.4 Nickel-Zinn auf der Nickelbasislegierung Alloy 600

Die Nickelbasislegierung Alloy 600 besteht zu rund 75 wt% Nickel und nur rund 8 wt% Eisen und rund 15 wt% Chrom. Somit war die Fragestellung, ob die Chrom- und Eisengehalte ausreichen, um ein ähnliches Interdiffusionsverhalten der Legierung mit der Ni-Sn-Beschichtung wie bei Alloy 800 zu erreichen (Siehe Kapitel 5.3). Insbesondere ist wieder die Bildung einer σ-phasenreichen Interdiffusionszone von Interesse.



Abbildung 24: Ternäres Phasendiagramm der Elemente Chrom, Eisen und Nickel bei 650°C (7). Es wurde sowohl die auf die drei Elemente reduzierte Legierungszusammensetzung von Alloy 600 eingezeichnet als auch die Zusammensetzung der chromreichen Interdiffusionszone.

Vorwegnehmend konnte die Bildung von  $\sigma$ -Phase in der Interdiffusionszone auch für diese Legierung bestätigt werden. Wie ungewöhnlich dieses Verhalten für den Werkstoff ist, lässt sich anhand des ternären Phasendiagramms am besten nachvollziehen. Die eingezeichneten Punkte der Legierung und der Interdiffusionszone wurden anhand redundanter Mikrosonden-Spot-Messungen ermittelt. Zwischen dem Werkstoff und der Zusammensetzung liegt ein Unterschied im Nickelanteil von 58 wt%! Dementsprechend ist der Anteil an Eisen und Chrom höher, weniger weil sie angereicht wurden, als dass Nickel abgereichert wurde. Die resultierende Zusammensetzung der Interdiffusionszone liegt sehr deutlich im  $\sigma$ -phasenreichen Gebiet.

In der Abbildung 25 ist ein geätzter Querschliff einer für 500 h ausgelagerten Probe zu sehen. Die elektrolytische Ätzung in 10% iger NaOH führt zu einer gelben Färbung der  $\sigma$ -Phase, die sich dann deutlich von dem hellgrauen Grundwerkstoff und der dunkelgrauen Ni-Sn-Schicht abhebt. Es ist die Homogenität und Kontinuität der Interdiffusionsschicht zu erkennen. Oberhalb der  $\sigma$ -Phasenschicht haben sich Chromkarbidausscheidungen gebildet. Die intermetallische Nickel-Zinn-Schicht weist vereinzelt eisen- und chromreiche Partikel auf, die in Oberflächennähe oxidiert vorliegen. Kritisch bei einer Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Beschichtung auf Alloy 600 könnte sein, dass es durch das hohe Nickelreservoir der Legierung zu einer anhaltenden Nickeldiffusion in die intermetallische Schicht kommt und die gleiche Phasenumwandlung von Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> zu Ni<sub>3</sub>Sn auftritt, wie es für auf reinem Nickel beobachtet wurde (Kapitel 5.1). Phasenumwandlungen führen zumeist zu hohen mechanischen Spannungen und können Defekte verursachen. Bis zum Ende der Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen nach 3000 h ist diese potentiell schädliche Phasenumwandelung ausgeblieben. Die Interdiffusionszone erwies sich somit als sehr effektive Diffusionsbarriere und verblieb auch in ihrer Ausdehnung stabil. Dabei ist hervorzuheben, dass der Nickelgehalt in der intermetallischen Beschichtung 60 at%, in der Legierung 75 at% und in der dazwischenliegenden Interdiffusionszone 17-20 at% beträgt.



Abbildung 25: Querschliff einer Ni-Sn-beschichteten Probe Alloy 600 nach 500 h Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen. Der Schliff wurde elektrolytisch in 10%iger NaOH geätzt, um die σ-Phase sichtbar zu machen. Deutlich ist die durchgehende σ-Phasenbildung in dem Übersichtsbild zu erkennen.

Dass diese Nickelkonzentrationsunterschiede bis mindestens 3000 h bei 620°C stabil sind, zeugt von der hohen thermodynamischen Stabilität der σ-Phase.

Aufgrund der gewährleisteten Stabilität der intermetallischen Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Schicht auf dem Werkstoff bezüglich Interdiffusions- oder Phasenumwandlungsvorgängen, konnte auch die hohe Stabilität gegenüber der hochkohlenstoffhaltigen Metal Dusting-Atmosphäre aufrecht erhalten werden.



Abbildung 26: Massenverlauf einer Ni-Sn-beschichteten Probe Alloy 600. Der erste Massenverlust nach 500 h lässt sich auf das Abplatzen von Partikeln, die während der Pulverpackbeschichtung an der Oberfläche anhaften geblieben sind. Die danach erfolgte Massenzunahme ist ein Indiz für die Oxidation von eisen- und chromreichen Ausscheidungen nahe der Oberfläche.

In Abbildung 26 ist der Massenverlauf der am längsten ausgelagerten Probe des Ni-Sn-beschichteten Alloys 600 zu sehen. Der erste Massenabfall von -0,1 mg/cm<sup>2</sup> kann auf das Abplatzen von Partikeln z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel (Abbildung 10), aus dem Pulverpackprozess zurückgeführt werden. Der weitere Verlauf zeigt eine Massenzunahme um 0,2 % nach 3000 h. Nahe der Probenoberfläche sind im Querschliffbild eisen- und chromreiche Ausscheidungen zu erkennen, die während der Auslagerung oxidieren und somit eine Massenzunahme verursachen. Es wurden keine Anzeichen von Aufkohlung oder Metal Dusting gefunden.

## 6. Isotherme Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen bei 500°C

Die Werkstoffe 13CrMo44 und P91 wurden zwar in die Versuchsreihe bei 620°C mit einbezogen, jedoch übersteigt diese Temperatur eigentlich ihren Einsatzbereich. Konventionell werden diese bis maximal 550°C eingesetzt. Da diese Werkstoffe auch bei 500°C Metal Dusting gefährdet sind und der projektbegleitende Ausschuss ein hohes Interesse an der Wirksamkeit bei dieser Temperatur zeigte, wurde eine Versuchsreihe bei dieser Temperatur durchgeführt.

Wie in Abbildung 27 zu sehen ist, verhielten sich die beiden Werkstoffe sehr unterschiedlich. Während der Werkstoff 13CrMo44 nach 1000 h keine nennenswerte Massenänderung und eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aufweist, verhalten sich die Proben des P91 sehr unterschiedlich, mit teilweise hohen Masseverlusten.



Abbildung 27: Massenverlauf Ni-Sn-beschichteter Proben der Werkstoffe 13CrMo44 (links) und P91 (rechts) während einer Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen bei 500°C. Die Ergebnisse des Werkstoffs 13CrMo44 einheitlich. Bitte beachten Sie die unterschiedlichen Skalierungen der y-Achse.

Der Grund für dieses Verhalten kann bereits anhand der makroskopischen Aufnahmen erkannt werden. Die Ni-Sn-Schicht haftet auf dem 13CrMo44 sehr gut. Lediglich eine sehr dünne und schmierende Rußschicht hat sich auf den beiden Proben nach 1000 h gebildet. Man kann auf den Bildern noch die Spuren eines weichen Pinsels sehen, die einen Hinweis auf Konsistenz und



Abbildung 28: Photos der Ni-Sn-beschichteten Probencoupons der Werkstoffe 13CrMo44 (links) und P91 (rechts) nach unterschiedlichen Auslagerungsintervallen unter Metal Dusting-Bedingungen bei 500°C.

Anhaftung der Rußpartikel geben. Während des Beschichtungsprozesses kann Eisen in die Beschichtung als Substitutionselement für Nickel diffundieren und so langsam zur Oberfläche diffundieren. Eisen reagiert an der Oberfläche mit dem Kohlenstoff, wie bereits in Kapitel 5.2 gezeigt wurde. Dieses Verhalten läuft jedoch sehr langsam ab und der Werkstoff ist mit der Ni-Sn-Schicht bei 500°C unter Metal Dusting-Bedingungen einsetzbar.

Dies ist nicht der Fall für den Werkstoff P91. Wie in Abbildung 28 zu sehen ist, tritt bereits nach 500 h auf P91 starkes Coking und Metal Dusting auf. Die Kohlenstoffbeläge wurden bereits mit einem Pinsel abgebürstet. Die angegriffenen Stellen auf den Coupons liegen zum überwiegenden Teil auf den Kanten, demnach also an den Positionen mit den größten mechanischen Belastungen auf den Proben. Dieses Phänomen wurde bereits bei den Proben beobachtet, die bei 620°C ausgelagert wurden (Siehe Kapitel 5.3). Die Differenz zwischen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten verursacht letztlich die Bildung von Rissen durch die gesamte Beschichtung, die einen Zutritt des kohlenstoffreichen Gases zum Werkstoff zulassen.



Abbildung 29: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Ni-Sn-beschichteten Probe nach 1000 h Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen am Übergang zwischen anhaftender Schicht und Pit. Man kann deutlich sehen, dass das Metal Dusting unterhalb der Beschichtung fortschreitet und so zum Abplatzen der Schicht führt.

Unterhalb des primären Risses kann sich der Angriff vom Metal Dusting-Pits ausgehend lateral ausbreiten und so die Beschichtung unterlaufen (Abbildung 29). Die Spannungen die dabei auftreten führen dann zum Abplatzen der Beschichtung.

## 7. Isotherme Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen bei 800°C

Die intermetallische Nickel-Zinn-Beschichtung wurde auf den vier Werkstoffen 1.4541, P91, Alloy 800 und Alloy 600 auch bei 800°C unter Metal Dusting-Bedingungen für 500 h erprobt. Es hat sich gezeigt, dass bis auf Alloy 800 keiner der Werkstoffe das gleiche Interdiffusionsverhalten aufweist, wie es bei 620°C beobachtet wurde. Im Folgenden soll dies für jeden Werkstoff erläutert werden:

#### P91

Der Werkstoff P91 zeigte kein einheitliches Verhalten gegenüber den Metal Dusting-Bedingungen bei 800°C. Dies wurde ausgelöst durch mechanische Spannungen, die auch schon während der Auslagerung bei 620°C, beschrieben in Kapitel 5.3, auftraten. In Abbildung 30 ist auf Bild a) und b) die Probenseite zu sehen, auf welcher keine ausreichende Anhaftung der Schicht vorlag. Bild b) ist eine makroskopische Stereolupenaufnahme. Die Oberfläche selbst weist keine Schädigungen der Beschichtung auf. Dies hängt damit zusammen, dass wie im Querschliff a) zu sehen ist, die Beschichtung immer noch vollständig intakt ist. Allerdings ist der Werkstoff darunter sehr stark angegriffen. Die gegenüberliegende Probenseite wies keine Abplatzungen auf und in Bild c) ist zu sehen, dass sowohl Schicht als auch der Werkstoff unversehrt sind.



Abbildung 30: a) Querschliffbild des Ni-Sn-beschichteten P91 nach 500 h unter Metal Dusting-Bedingungen bei 800°C. Es ist unterhalb der Beschichtung sowohl ein Spalt zu sehen als auch ein tiefer Korrosionsangriff zu erkennen. b) Makroskopische Aufnahme des Probencoupons. Der Angriff des Werkstoffs ist nicht von außen wahrzunehmen, da die Beschichtung intakt ist. c) Gegenüberliegende Seite im Querschliff wies keine Abplatzungen auf und von daher auch eine sehr gute Resistenz gegenüber Aufkohlung.

An Stellen auf der Probe an denen die Atmosphäre Zugang zum Werkstoff hatte erfolgte ein zweistufiger Angriff. Zum einen erfolgt eine Aufkohlung, die das verfügbare Chrom in dem Werkstoff als Karbide bindet. Danach kommt es zur Oxidation der zuvor gebildeten Karbide. Dies ist im Linescan durch den Angriff gut nachvollziehbar (Abbildung 31). Bis in eine Tiefe von 300 µm sind es vorrangig Chromoxide, die im Linescan zu erkennen sind und erst tiefer sind es dann nur noch Karbide. Auffällig ist auch, dass sich unterhalb der Beschichtung keine nennenswerte Zementitschicht gebildet hat.

Man muss hierbei aber beachten, dass 800°C bereits im Randbereich für das Auftreten des Metal Dusting liegt.



Abbildung 31: Linescan einer Ni-Sn-beschichteten P91-Probe nach 500 h Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen. Während der Auslagerung kam es zur Diffusion von Eisen in die intermetallische Phase. Die Beschichtung war nicht anhaftend auf dem P91, daher kam es zu einem starken Angriff. Bis etwa 300 µm sind sowohl Chromkarbide als auch – oxide vorzufinden. Tiefer im Material sind ausschließlich Karbide zu finden.

Des Weiteren ist im Linescan zu erkennen, dass die Ni-Sn-Schicht einen hohen Anteil an Eisen enthält. Eisen sitzt auf den Gitterplätzen von Nickel in der Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Phase. Daher ist auch der stöchiometrische Verlauf im Verhältnis Fe+Ni zu Sn in der gesamten Schicht konstant.

Dennoch ist trotz der hohen chemischen Stabilität die Beschichtung auch bei 800°C ungeeignet für den Werkstoff P91, wenn darunter das Substrat versagt.

#### 1.4541

Die Anhaftung der Ni-Sn-Beschichtung ist auf dem Werkstoff 1.4541 besser als auf dem P91. Es kam zu keiner Spaltbildung zwischen Beschichtung und Werkstoff. Jedoch ist auch hier kein kontinuierlich gutes Verhalten zu sehen. Der Großteil der Beschichtung entspricht der linken Abbildung 32 und



Abbildung 32: Querschliffaufnahmen einer Ni-Sn-beschichteten Probe 1.4541 nach 500 h Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen an einer optimalen Probenposition links und einer Probenposition mit oxidierter Interdiffusionszone rechts. Auffällig ist, dass nur an den Probenstellen, an denen es zu vermehrter Oxidation der Interdiffusionszone kam, Ausscheidungen von nahezu reinem Eisen in der intermetallischen Beschichtung zu finden sind. weist die gleichen Merkmale auf, wie sie für Auslagerungsversuche bei 620°C beobachtet wurden. Die Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Beschichtung verblieb sehr stabil auf dem Werkstoffoberfläche unter Ausbildung einer chromreichen Interdiffusionszone. An einigen Stellen liegt die chromreiche Interdiffusionsphase oxidiert vor (Abbildung 32). Demzufolge muss die Atmosphäre Zugang zu dieser Zone gehabt haben, was entweder auf Fehlstellen zurückzuführen ist oder auf eine generelle Sauerstoffdiffusion durch die intermetallische Beschichtung während der Auslagerung bei 800°C zurückgeht. Wenn dem so wäre müsste sich die intermetallische Nickel-Zinn-Beschichtung von der an der nicht oxidierten Position unterscheiden. Dieser Unterschied liegt in den Ausscheidungen entlang der Korngrenzen in der intermetallischen Beschichtung. Oberhalb der oxidierten Interdiffusionszone sind relativ große Ausscheidungen zu erkennen, die aus nahezu reinem Eisen bestehen. Das Elementverteilungsbild von Eisen in Abbildung 33 zeigt diese Eisenanreicherungen entlang der Korngrenzen der Ni-Sn-Beschichtung bis zur Oberfläche der Probe.



Abbildung 33: Elementverteilungsbilder einer Ni-Sn-beschichteten Probe 1.4541 an einer Probenposition mit oxidierter Interdiffusionszone (Siehe Abbildung 32 ).

Diese Eisenanreicherungen können als Diffusionspfade für Sauerstoff bis zur Interdiffusionszone dienen. In den Auslagerungsversuchen bei 620°C konnte gezeigt werden, dass eine sehr stabile Interdiffusionszone die Diffusion von Eisen in die intermetallische Schicht unterbinden kann. Es ist anzunehmen, dass an den angegriffenen Stellen, die Interdiffusionszone noch keine Diffusionsbarriere dargestellt hat, so dass Eisen noch hindurchdiffundieren konnte.

#### Alloy 800

Der Werkstoff Alloy 800 zeigt das beste Verhalten bei 800°C. Die Ergebnisse sind nahezu identisch zu denen, die nach 500 h bei 620°C unter Metal Dusting-Bedingungen erzielt wurden. Die intermetallische Beschichtung verblieb schützend über den gesamten Zeitraum und hat auch die stöchiometrische Zusammensetzung nicht verändert (Abbildung 34). Auffällig ist hier, dass sich zusätzlich zur Nickel-Zinn-Beschichtung noch eine dünne Chromoxidschicht an der Oberfläche gebildet hat. Diese Schicht verstärkt die Schutzwirkung, da sie eine zusätzliche Barriere darstellt.

Die Interdiffusionszone ist kontinuierlicher als es für die bei 620°C ausgelagerten Proben beobachtet wurde. Es sind viel weniger Ni-Sn-Ausscheidungen zu erkennen, wie in Abbildung 23 zu sehen. Daher kann angenommen werden, dass für die Beschichtung Nickel-Zinn auf Alloy 800 der Anwendungsbereich bei 800°C sogar noch vorteilhafter ist.



Abbildung 34: a) Lichtmikroskopische Aufnahme einer Ni-Sn-beschichteten Probe Alloy 800 nach 500 h Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen. Die Aufnahme wurde mit polarisiertem Licht gemacht, so dass die Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Schicht je nach kristalliner Orientierung farbig erscheint. b) Linescan durch die Beschichtung, Interdiffusionszone und ins Substrat hinein. c) Elementverteilungsbilder der Querschliffaufnahme.

#### Alloy 600

Die Nickelbasislegierung Alloy 600 weist starke innere Oxidation unterhalb der intermetallischen Beschichtung auf nachdem die Probe 500 h unter Metal Dusting-Bedingungen ausgelagert wurde. Messungen der Elementverteilung zeigen, dass in der Beschichtung sowohl die Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Phase als auch die Ni<sub>3</sub>Sn-Phase vorliegen. Die innere Oxidation beginnt bereits in der Ni<sub>3</sub>Sn-Phase. Dies gibt einen Hinweis darauf, dass die Interdiffusionszone von vornherein keinen Schutz vor der Diffusion von Nickel in den Werkstoff geboten hat. Anders als bei der Auslagerung bei 620°C wurde in diesem Fall



Abbildung 35: a) Lichtmikroskopische Aufnahme einer Ni-Sn-beschichteten Probe Alloy 600 nach 500 h Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen. Die Aufnahme wurde mit polarisiertem Licht gemacht, so dass die Ni-Sn-Schicht je nach kristalliner Orientierung farbig erscheint. b) Rückstreuelektronenbild einer anderen Position der Probe. Es ist deutlich zu erkennen, dass zwei unterschiedliche Phasen in der Beschichtung vorliegen.

keine Barriere aus  $\sigma$ -Phase gebildet. Dennoch entstand eine nickelabgereicherte Zone, wie in Abbildung 36 im Linescan auszumachen ist.

Durch die Bildung der Ni<sub>3</sub>Sn-Phase unterhalb der Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Phase entstanden offensichtlich hohe Spannungen, die zu Rissen und Defekten durch die gesamte Beschichtung führten. Der Zugang der Atmosphäre zur nickelabgereicherten Zone führte zur Bildung von Chromoxid. Des Weiteren führte der Zugang der Atmosphäre zum Substrat zur Aufkohlung des Werkstoffs. Es wurden zahlreiche Chromkarbide detektiert sowohl entlang der Korngrenzen als auch in den Körnern.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich die vor Interdiffusion schützende Diffusionsbarriere, wie sie bei 620°C beobachtet wurde, nicht ausbilden konnte.



Abbildung 36: Elementverteilungsbilder und Linescan des in Abbildung 35 b) gezeigten Probenabschnittes. Die Interdiffusionszone verläuft hier relativ diffus sowohl in der intermetallischen Ni-Sn-Phase als auch darunter.

# 8. Ergebnisse der Auslagerungen bei erhöhtem Druck

Ein erhöhter Umgebungsdruck erhöht den Abscheidungsdruck von Kohlenstoff unter Metal Dusting-Bedingungen sehr stark und beschleunigt demnach die Korrosionsvorgänge. Diese Auslagerungen sind den realen Bedingungen in industriellen Anlagen näher.

Da das DECHEMA-Forschungsinstitut keine Möglichkeiten zur Metal Dusting-Auslagerung unter Druck hat, hat sich freundlicherweise die TNO in den Niederlanden bereiterklärt zwei Probensätze in ihre Anlage einzubinden. Dies ist ebenfalls eine Experimentalanlage, die jedoch nicht im Institut sondern in speziellen Bunkern außerhalb der Institutsgebäude betrieben wird. Dies reduziert das Gefährdungspotential dieser Anlage.

Die Experimente wurden bei 20 bar und 600°C durchgeführt in der Atmosphäre H<sub>2</sub>-37% CO-7% CO<sub>2</sub>-9% H<sub>2</sub>O. Die Proben wurden wöchentlich kontrolliert, um zu verhindern, dass eine zu hohe Beaufschlagung des Ofenrohrs mit Kohlenstoff auftritt.

Drei Werkstoffe wurden für die Auslagerung beschichtet: P91, Alloy 800 und Alloy 600. Die Ergebnisse werden im Folgenden beschrieben. Es ist zu beachten, dass nicht alle die gleiche Auslagerungszeit erreicht haben, da entweder nicht alle Proben Platz hatten neben den regulären Auslagerungen der TNO bzw. manche Auslagerungen wegen zu starkem Coking abgebrochen werden musste.

#### P91

Die Proben aus dem Werkstoff P91 zeigten keine einheitlichen Ergebnisse. Nach 165 h Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen und 20 bar wies eine der Proben bereits signifikante Kanteneffekte auf (Abbildung 37 a) während die zweite Probe auch nach 525 h kein Pitting oder andere Metal Dusting-Phänomene aufwies. In Abbildung 37 ist jedoch zu erkennen, dass es nach 525 h zur Oxidation in der Interdiffusionszone kam, sowie entlang der Korngrenzen in der Nickel-Zinn-



Abbildung 37: a) Beschichteter P91-Probencoupon nach 165 h Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen, 600°C und 20 bar. Es sind deutliche Kanteneffekte zu erkennen. Im Probenzentrum trat kein Angriff auf und die Oberfläche verblieb metallisch glänzend. Der Querschliff der Probenmitte zeigt die homogene intermetallische Beschichtung in Bild c). b) zeigt einen beschichteten Probencoupon P91 nach 525 h Auslagerung. Die Probe ist insgesamt dunkler als die erste. Im Querschliff d) zeigt sich innere Oxidation in der Interdiffusionszone und entlang der Korngrenzen der intermetallischen Beschichtung.

Beschichtung. Dass es entlang der Korngrenzen der Nickel-Zinn-Schicht vermehrt zu Eisendiffusion kommen kann, wurde bereits in Kapitel 7 für die Auslagerung bei 800°C des Werkstoffs 1.4541 beschrieben. Dieser Korngrenzenangriff ist vermutlich auch der Auslöser der inneren Oxidation entlang der Interdiffusionszone.

Bislang ist es durch diesen Angriff zu keiner Abplatzung gekommen und diese Probe zeigte anders als ihr Vorgänger keine Kanteneffekte. Der Zugang von Kohlenstoff ist trotz der inneren Oxidation immer noch unterbunden und die Schutzwirkung aktiv.

In Abbildung 38 sind die Elementverteilungsbilder der für 525 h ausgelagerten Probe zusammengestellt. Kohlenstoff ist hier nur in Poren zu finden, die während des Einbettens und Schleifens entstanden. Deutlich ist sind die Chromoxide in der Interdiffusionsschicht zu sehen und sogar eine schmale chromverarmte Zone darunter. Auffällig ist bei dieser Probe der hohe Eisenanteil auf der Probenoberfläche. Es wurde zusätzlich zu den Elementverteilungsbildern noch ein Linescan durch die Beschichtung gemessen (Abbildung 38). In diesem wird deutlich, dass Eisen in die intermetallische Beschichtung diffundierte aber erst an der Oberfläche angereichert wurde. Das in der Beschichtung vorhandene Eisen reagiert unter den gegebenen Bedingungen an der Oberfläche mit Sauerstoff und Kohlenstoff ab. Bislang ist noch kein Coking aufgetreten, das für gewöhnlich durch die Reaktion von Eisen mit der Metal Dusting-Atmosphäre entsteht. Eine kleine Konzentration von Zinn kann auch hierfür ausschlaggebend sein. Dieses Phänomen wurde bereits in Kapitel 5.2 aufgegriffen und beschrieben.



Abbildung 38: Linescan und Elementverteilungsbilder eines P91-Probenquerschliffs nach 525 h Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen bei erhöhtem Druck (20 bar). Auffällig ist, dass eine größere Menge Eisen an die Probenoberfläche diffundiert ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Verhalten von P91 unter diesen Metal Dusting-Bedingungen signifikant verbessert wurde. Jedoch konnte noch keine einheitlich gute Schutzwirkung erreicht werden.

#### Alloy 600



Abbildung 39: Ni-Sn-beschichtete Probe Alloy 600 nach 165 h unter Metal Dusting-Bedingungen bei 20 bar. A) makroskopische Aufnahme; b) Querschliff durch 2-phasige Beschichtung; c) Querschliff durch einphasige Beschichtung; d) Elementverteilungsbilder einer intakten Beschichtungsposition.

Die Auslagerungsergebnisse der Nickel-Zinn-beschichteten Alloy 600-Proben waren nicht eindeutig. Sowohl nach 165 h als auch 525 h zeigten die Proben angegriffene Bereiche, zumeist an den Kanten, aber auch völlig intakte Bereiche auf den Probenflächen (Abbildung 39a). Es ist auch hier anzunehmen, dass Kanteneffekte zum Versagen an bestimmten Positionen beigetragen haben. Querschliffuntersuchungen haben gezeigt, dass Kanteneffekte nicht die einzige Schädigungsform ist. Es stellte sich heraus, dass es an vielen Stellen zur Nickeldiffusion aus dem Grundwerkstoff in die intermetallische Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Schicht kam, was zu einer Phasenumwandlung zu Ni<sub>3</sub>Sn führte. Im Lichtmikroskop zeigt sich die Ni-reiche Ni<sub>3</sub>Sn als hellere braune Zone unter der grauen Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>–Phase (Abbildung 39b). Alle anderen Flächen, die intakt waren wiesen diese Phasenumwandlung nicht auf (Abbildung 39 c & d). Die bei Umgebungsdruck beobachtete Barrierewirkung der in der Interdiffusionszone gebildeten σ-Phase (Siehe Kapitel 5.4), war hier nicht überall sichtbar.



Abbildung 40: Ni-Sn-beschichtete Probe Alloy 600 nach 525 h unter Metal Dusting-Bedingungen bei 20 bar. A) makroskopische Aufnahme; b) Mikroskopaufnahme mit polarisiertem Licht des Probenquerschliffs durch die Beschichtung, teilweise zweiphasig und mit innerer Oxidation; c) Elementverteilungsbilder einer Stelle mit unterschiedlichen Ausdehnungen der Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Phase.

Dort, wo die Phasenumwandlung aufgetreten ist, kam es zur Oxidation der Interdiffusionszone, sowie einem Abheben der Beschichtung. Nach 525 h Auslagerung ist diese Korrelation deutlich zu erkennen.



Abbildung 41: Aufnahme des Querschliffs einer Ni-Sn-beschichteten Probe Alloy 600 nach 525 h unter Metal Dusting-Bedingungen bei 20 bar im Elementkontrast. Die gestrichelte weiße Linie wurde als Linescan vermessen und ist im Diagramm dargestellt.

In Abbildung 40c sind die Elementverteilungsbilder einer Position zu sehen, an der nur ein kleiner Abschnitt der Interdiffusionsbarriere intakt war während daneben die Ni<sub>3</sub>Sn-Phase bereits die Hälfte der Beschichtungsdicke ausmacht. Nur unterhalb der nahezu unveränderten Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Phase kam es zu keinem signifikanten Angriff durch innere Oxidation.

Neben der deutlich zu erkennenden inneren Oxidation ist der Werkstoff auch aufgekohlt. Dies spricht dafür, dass die Atmosphäre Zugang zur Interdiffusionszone hatte, nicht über Diffusionsvorgänge, sondern eher über Defekte. Die Defekte können über die Spannungen entstanden sein, die bei der Phasenumwandlung auftreten. An den Kanten sind diese Effekte verstärkt und treten daher vorrangig dort auf.

#### Alloy 800

Die Nickel-Zinn-beschichtete Probe Alloy 800 zeigt keinen Metal Dusting-Angriff nach 240 h unter Metal Dusting-Bedingungen bei 20 bar. Die Querschliffuntersuchungen wiesen ein analoges Bild auf zu den Proben, die bei Umgebungsdruck ausgelagert wurden (Siehe Kapitel 5.3). Es hat sich eine stabile Interdiffusionszone aufgebaut und die Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>–Phase verbleibt konstant darüber (Abbildung 42). Es konnten keine Pits oder Kohlenstoffablagerungen auf der Oberfläche gefunden werden. Die Farbveränderung der Probe kommt durch die Bildung von Chromoxid an der Oberfläche zustande. Chrom segregiert an die Korngrenzen und die Oberfläche der intermetallischen Beschichtung und reagiert dann mit dem geringen Sauerstoffpartialdruck der Auslagerungsatmosphäre zu Chromoxid.



Abbildung 42: Ni-Sn-beschichtete Probe Alloy 800 nach 240 h unter Metal Dusting-Bedingungen bei 20 bar: a) makroskopische Aufnahme; b) Lichtmikroskopaufnahme des Querschliffs; c) Mikroskopaufnahme mit polarisiertem Licht des Probenquerschliffs durch die Beschichtung, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> erscheint farbig; d) Linescan durch die Beschichtung.

## 9. Einfluss von co-Diffusionselementen auf die Ni-Sn-Beschichtung

Bereits im ersten Projektabschnitt im Rahmen des IGF-Projekts 15237 wurden Vorversuche unternommen, die Stabilität der Nickel-Zinn-Schicht gegen andere Einflüsse als Kohlenstoff zu verbessern. Gegenüber Kohlenstoff verhält sich die Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Phase absolut inert, wie auch bereits in den vorrangegangen Kapiteln gezeigt werden konnte. Jedoch ist die Beschichtung nicht beständig bei hohen Sauerstoffpartialdrücken und kann ebenfalls Schädigung erfahren durch die Interdiffusion mit dem Grundwerkstoff.

Daher wurden zwei Strategien verfolgt: zum einen wurden die bereits im vorangegangenen Ergebnisse des Vorgängerprojekts zum Thema co-Diffusion von Titan in die intermetallische Nickel-Zinn-Beschichtung weiter untersucht und die Auslagerungszeiten verlängert und zum anderen wurden alternative Modifizierungselemente beschichtet und ausgelagert.

Das Titan soll in der Beschichtung eine Art Sauerstoffgetterwirkung erzielen und so die Stabilität unter erhöhtem Sauerstoffpartialdruck erhöhen. In die gleiche Richtung geht der Einsatz von Aluminium.

Des Weiteren, wurde im Verlauf des Projektes deutlich, dass die Nickel-Zinn-Schicht in ihrer Schutzwirkung gemindert wird, sobald es zur Auswärtsdiffusion von Eisen durch die intermetallische Phase an die Oberfläche kommt. Dies war der Fall für den niedriglegierten Werkstoff P11 (Siehe Kapitel 5.2). P11 enthält nicht genügend Chrom, um eine Interdiffusionsbarriere zwischen Beschichtung und Substrat aufzubauen. Eisen konnte auf Nickelgitterplätzen durch die intermetallische Beschichtung an die Oberfläche gelangen und bildete dort die Fe<sub>3</sub>SnC-Phase aus. Diese konsumiert Schritt für Schritt das Zinn aus der intermetallischen Phase. Dieses Problem wurde ausführlich im projektbegleitenden Ausschuss besprochen und Herr Dr. Oberhauser von der Firma Inncoa machte auf seine Veröffentlichung aufmerksam zum Thema Modifizierung einer Diffusionsbeschichtung mit Wolfram zur Reduktion der Substratdiffusion in die Schicht (*8*). Dabei wurde eine Ni<sub>4</sub>W-Schicht unterhalb einer MOCVD-Schicht gebildet, wodurch die Interdiffusion gemindert wurde. Die Adaption dieses Prozesses in Form einer co-Diffusion zusammen mit Zinn in ein Nickelreservoir stellte sich als nicht realisierbar heraus. Die Aktivitäten der Wolframhalogenide im Vergleich zu denen der Zinnhalogenide sind für den Packprozess waren zu niedrig (Abbildung 43). Selbst die Verwendung eines sehr hohen Überschusses an Wolfram in der Pulvermischung führte nicht zum gewünschten Ergebnis. Als zweiter Einflussfaktor ist noch die hohe Aktivierungsenergie für die



Abbildung 43: Berechnung der Wolfram- und Zinnaktivitäten in der Pulverpackumgebung mit Hilfe des Software-Pakets HSC 5.0. Bei einer Beschichtungstemperatur von 800°C ist die Aktivität von Zinnchlorid 10 EXP 7 höher als die des Woframchlorids.

Festkörperdiffusion von Wolfram zu berücksichtigen. Da Wolfram ein sehr großes Atom ist, muss eine vergleichsweise hohe Barriere überwunden werden, um es von der Oberfläche in die Schicht zu befördern. Es ist daher davon auszugehen, dass die diffusionsaktive Spezies Nickel wäre, das in das an der Oberfläche abgeschiedene Wolfram diffundiert und dort die Ni-W-Phase bildet. Da aber das Nickel bereits mit dem schneller diffundierenden Zinn zur sehr stabilen Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Phase reagiert, steht es nicht mehr für die Reaktion mit Wolfram zur Verfügung.

Als Ergebnis der Diffusionsversuche wurde eine intermetallische Nickel-Zinn-Schicht gefunden und nur sehr wenige wolframreiche Partikel auf der Oberfläche. Demzufolge ist die Modifizierung der intermetallischen Beschichtung mit Wolfram im Rahmen dieses Projektes nicht gelungen.



Abbildung 44: links: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Ni-Sn-beschichteten Probe. Nur vereinzelt wurden sehr kleine Anreicherungen an Wolfram gefunden. Die restliche wabenförmige Oberfläche besteht aus reinem Nickel-Zinn.

Im Gegensatz dazu lassen sich bis zu 25 at% Titan in die intermetallische Beschichtung codiffundieren zusammen mit dem Zinn. Wie bereits oben erwähnt, wurden erste Versuche hierzu im Vorgängerprojekt durchgeführt. Diese Versuche wurden in diesem Projekt zum einen reproduziert, zusätzlich wurde die Erprobungszeit verlängert. Es konnte wiederum ein Titangehalt von nahezu 25 at% in der intermetallischen Schicht erreicht werden (Siehe Punktanalysen in Abbildung 45). Im Querschliff sind die Beschichtungszonen deutlich zu erkennen: Zum einen sind die hellsten Zonen zu sehen (1 und 3) in denen Zinn und Titan zu annähernd gleichen Teilen vertreten sind, während in Zone 2 vorrangig die Ni<sub>3</sub>Ti-Phase vorliegt. Das Reservoir an Titan ist durch die gesamte Beschichtung hindurch hoch. Sogar in der nickelverarmten Interdiffusionszone sind 4,3 at% Titan vorhanden.

	Bereich	1	2	3	4	5		
3	Element	at%						
	Ni	53.15	69.81	47.23	15.9	31.08		
3	Sn	19.92	2.75	24.92	-	0.99		
4 5	ті	24.66	24.83	23.41	4.3	8.82		
	Cr	-	0.73	1.33	66.5	49.74		
	Fe	2.27	1.88	1.89	13.3	9.36		
• 5 μm	Si	-	-	1.22	_	-		

Abbildung 45: Elementkontrastbild eines Alloy 690-Querschliffs nach der Pulverpackbeschichtung mit Sn-Ti. Sowohl das Bild als auch die Punktanalysen (Tabelle) wurden mit Hilfe von Mikrosondenuntersuchungen aufgenommen.

Während der Auslagerung dieser Beschichtung unter Metal Dusting-Bedingungen für 100 h kam es auch zur Ausbildung einer Oxidschicht an der Oberfläche und Sauerstoff wurde in Form von Titanoxid abgefangen, so dass es zu keiner inneren Oxidation an der Interdiffusionszone kommen konnte. Bis dahin funktionierte der gewünschte Sauerstoffgettereffekt.

Die Auslagerung wurde in diesem Projekt auf 600 h verlängert und erneut ein Querschliff angefertigt. Zuvor wurde auch die Oberfläche mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops analysiert. Eine Abbildung der Probenoberfläche im Elementkontrast ist in Abbildung 46 links zu sehen. Es ist eine relativ geschlossene graue Oxidschicht zu erkennen, bedeckt mit einigen dunklen Aluminiumoxidpartikeln, die Überbleibsel des Pulverpackprozesses sind. Ebenso sind helle Nickel-Zinn-reiche Partikel vorhanden. Der korrespondierende Querschliff, der im rechten Bild zu sehen ist, zeigt dann das Ausmaß der Oxidation. Die Titanoxidschicht an der Oberfläche hat die intermetallische Schicht nicht effektiv schützen können und so ist die ehemalige chromreiche Interdiffusionszone vollständig oxidiert und liegt fragmentartig in der Beschichtung vor. An der neuen Beschichtungs/Substratgrenze hat sich der Angriff durch Sauerstoff bereits weiter fortgesetzt. Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass Titanoxid als Oxidschichtbilder leider keine ausreichend dichte Schicht bildet.



Abbildung 46: Links – Elementkontrastaufnahme der Sn-Ti-beschichteten Proben Alloy 690 nach 600 h unter Metal Dusting-Bedingungen und das korrespondierende Querschliffbild rechts.

Als dritte Alternative wurde Aluminium als Oxidschichtbildner zusammen mit Zinn in die Beschichtung eingebracht. Im Gegensatz z.B. zu Wolfram diffundiert Aluminium bereits bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen in Nickel. Daher besteht hier die Herausforderung das Aluminiumreservoir in die richtige Beschichtungszone zu bekommen. Es soll versucht werden, ein möglichst hohes Aluminiumreservoir in die oberflächennahe Zone der Beschichtung zu bekommen. Bei der Beschichtung bei 800°C diffundiert das Aluminium jedoch sofort bis zur Interdiffusionszone und bildet dort ein intermetallisches Nickelaluminid, erst darüber erfolgt die Bildung der Nickel-Zinn-Schicht. Die Pulverpackdiffusionsmethode müsste daher grundlegend untersucht und gegebenenfalls modifiziert werden um die gewünschte Schicht zu erhalten. Da in diesem Projekt die Beschichtung nicht wie gewünscht hergestellt werden konnte erfolgten keine weiteren Auslagerungsversuche.

# 10.Oxidationsverhalten der Nickel-Zinn-Schicht

Für Industrieanwendungen ist es nötig neben der Stabilität der Beschichtung unter hochreduzierenden Bedingungen auch das Verhalten bei hohen Sauerstoffpartialdrücken zu kennen. Dies begründet sich darin, dass viele Anfahr- und Abfahrprozeduren an Luft durchgeführt werden. Daher wurde beschlossen eine Versuchsreihe mit Ni-Sn-beschichteten Proben in synthetischer Luft bei 620°C durchzuführen. In Abbildung 47 sind die aufgenommenen TGA-Kurven zweier repräsentativer Ni-Sn beschichteter Proben dargestellt. Es wird deutlich, dass die Massenzunahmen während der ersten 25 h bei beiden Proben ähnlich verlaufen. Erst danach wird deutlich, dass die Alloy 800-Probe deutlich schneller oxidiert als die Alloy 600-Probe.



Abbildung 47: Massenänderungskurven zweier Ni-Sn-beschichteter Proben Alloy 600 und 800 während der Auslagerung unter synthetischer Luft bei 620°C für 140 h. Die Werte wurden per TGA aufgenommen.

Nach 10 h und nach 140 h wurden Querschliffe angefertigt und es konnten zwei Phänomene verfolgt werden. Nach 10 h wurde nur eine sehr dünne Oxidschicht an der Oberfläche aufgefunden. Jedoch konnte lokal ein verstärktes Auswärtswachstum von Oxiden beobachtet werden (Abbildung 48a). Dieses bestand jedoch nicht aus Zinnoxid, wie die dünne allgemeine Oxidschicht sondern aus Chrom-Eisen-Spinell. Dies bedeutet, dass Legierungselemente zur Oberfläche diffundieren konnten und dort oxidierten. Im Querschliff verdeutlicht sich dieses Bild (Abbildung 48b). Wie bereits in Kapitel 0 im



Abbildung 48: a) Stereolupenaufnahme einer Oxidaufwachsung auf einem Ni-Sn-beschichteten Alloy 800 Coupon nach 10 h in synthetischer Luft bei 620°C. b) Querschliff durch einen Defekt mit oxidierten Legierungselementen in der Beschichtung, c) EPMA Elementverteilungsbilder der in Bild b) gekennzeichnet Stelle. d) Mikroskopaufnahme mit polarisiertem Licht eines Querschliffs durch die Ni-Sn-Schicht auf Alloy 800 nach 140 h in synthetischer Luft bei 620°C. Die hexagonalen Ni-Sn-Phasen erscheinen im polarisierten Licht farbig.

Gefüge der Ni-Sn-Beschichtung auf P91 beobachtet wurde, können Ausscheidungen von Legierungselementen auf den Korngrenzen die Korrosion durch Sauerstoff oder Kohlenstoff erheblich begünstigen. In diesem Fall erfolgte in synthetischer Luft an den Korngrenzen ein Oxidationsangriff. Demzufolge können Legierungselementausscheidungen an den Korngrenzen der intermetallischen Beschichtung als Defekte angesehen werden. In Abbildung 48c sind die Elementverteilungsbilder am Defekt gezeigt und neben Chromoxid in der Beschichtung sowie Spinell auf der Oberfläche ist auch ein Angriff der Interdiffusionszone erkennbar.

Zusammenfassend wird die Massenzunahme während der ersten 10 h Auslagerung in synthetischer Luft bei 620°C bestimmt durch die lokale Oxidation an Defekten, sowie die generelle Oxidation von Zinn an der Oberfläche.

Nach 140 h Auslagerung in synthetischer Luft wurden weitere Querschliffe angefertigt. Die Zinnoxidschicht hatte nach dieser Zeit bereits eine Dicke von durchschnittlich über 10  $\mu$ m (Siehe Abbildung 48d). Die Reaktion des Zinns mit Sauerstoff an der Oberfläche lässt die Zinnkonzentration in der intermetallischen Beschichtung sinken. Dadurch kommt es nach und nach zur Phasenumwandlung von Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> zu Ni<sub>3</sub>Sn. Dies ist auch mit einer Volumenänderung verbunden, wodurch es vermehrt zu Defekten entlang der Korngrenzen kommt. Daher stammt der relativ tiefe interkristalline Angriff in die Beschichtung. Die darunter befindliche Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Phase ist noch intakt.

Die Ergebnisse sprechen dafür, dass die Beschichtung in Kontakt mit so wenig Sauerstoff, wie möglich kommen sollte und Anlagen demzufolge entweder unter Inertgas, wie Stickstoff, oder bereits in reduzierenden Atmosphären angefahren und runtergefahren werden sollte. Für wenige Stunden behält die Beschichtung aber ihre schützende Wirkung bei.

# 11.Zusammenfassung

Die Beständigkeit gegenüber Aufkohlung und Metal Dusting einer Bandbreite konventioneller Legierungen (P11, P91, Alloy 800, AISI 321, Alloy 600) konnte mit Hilfe der Beschichtung mit der intermetallischen Nickel-Zinn-Schicht deutlich verbessert werden. Die im Vorgängerprojekt gezeigten positiven Vorproben konnten reproduziert und anhand von 3000 h-Auslagerungen bestätigt werden. Hierzu wurde das Beschichtungsverfahren optimiert, so dass einheitliche Schichten hergestellt werden konnten unabhängig vom Substrat.

Die Analysen der Beschichtungen während der Langzeitauslagerungen bei 620°C erbrachten wichtige Informationen bezüglich des Interdiffusionsverhaltens mit den Substratlegierungen. So konnte gezeigt werden, dass sich die Beschichtung insbesondere für die Legierungen AISI 321, Alloy 800 und Alloy 600 eignen. Die Nickel-Zinn-Beschichtung erzeugt bei diesen Legierungen eine Nickelverarmung in der Metallrandzone, die die Bildung von σ-Phase verursacht. Diese σ-Phase hat sich als gute Interdiffusionsbarriere für die weitere Auswärtsdiffusion von Nickel bzw. Einwärtsdiffusion von Zinn erwiesen und somit signifikant zur Erhaltung der intermetallischen Nickel-Zinn-Phase an der Oberfläche beigetragen und somit auch zum Schutz vor dem Angriff durch Kohlenstoff.

Dieser Schutz vor Interdiffusion konnte bei den Auslagerungen bei 800°C, also im oberen Randbereich des Metal Dusting-Regimes, nur noch für Alloy 800 festgestellt werden. In der Nickel-Zinn-Beschichtung auf den anderen Legierungen Alloy 600 und AISI 321 kam es zur Phasenumwandlung zur Ni<sub>3</sub>Sn-Phase, da die Interdiffusionsbarriere nicht mehr stabil war.

Die Werkstoffe P11 und P91 wurden bei 500°C mit der Ni-Sn-Beschichtung ausgelagert. Der P11 wies keine Metal Dusting-Erscheinungen auf während der Auslagerung bis 1000 h, während der Werkstoff P91 starke Randeffekte zeigte. Diese wurden verursacht durch Unterschiede in den Ausdehnungskoeffizienten zwischen Beschichtung, Interdiffusionszone und Werkstoff.

Die Auslagerungen bei erhöhtem Druck (20 bar) zeigten auch eine signifikante Verbesserung der Werkstoffe mit einer Nickel-Zinn-Beschichtung unter Metal Dusting-Bedingungen verglichen mit den unbeschichteten Proben.

Um fundierte Aussagen zu den Einsatzgrenzen der intermetallischen Beschichtung zu treffen wurden beschichtete Proben in synthetischer Luft ausgelagert. Das Oxidationsverhalten wurde untersucht und daraufhin Strategien für die Modifizierungen entwickelt, um die intermetallische Phase vor Oxidation zu schützen. Mit Titan und Aluminium wurden Vorversuche unternommen in Form von co-Diffusionsprozessen. Diese Elemente sollen unter hohen Sauerstoffpartialdrücken die intermetallische Nickel-Zinn-Schicht mit einer Oxidschicht versiegeln und schützen, damit die Wirksamkeit gegen Metal Dusting erhalten bleibt.

## **12.** Ausblick

Die Langzeitauslagerungsergebnisse bei 620°C belegen die stark verbesserten Metal Dusting-Eigenschaften der Nickel-Zinn-Schicht bis 3000 h für eine ganze Bandbreite an Werkstoffen. Damit konnte die Einsatzfähigkeit der Beschichtung für stark reduzierende Bedingungen reproduziert und bewiesen werden.

Es ist zu erwarten, dass die von Metal Dusting betroffene Industrie in Zusammenarbeit mit Beschichtungsfirmen diese Ergebnisse anwenden wird. Um dies voranzutreiben wurde in diesem IGF-Vorhaben eine Bandbreite von Randbedingungen geprüft und festgelegt. Neben den klassischen höchst aggressiven Metal Dusting-Bedingungen, wie sie in Kapitel 5 angewendet wurden, wurden auch Randbedingungen wie Temperatur, Druck und hohe Sauerstoffpartialdrücke geprüft, immer unter Beachtung der bereits untersuchten substratspezifischen Interdiffusionsprozesse. Die Ergebnisse sind in den jeweiligen Kapiteln in diesem Bericht nachzulesen.

Dies ist für die Industrie eine gute Ausgansposition, da Beschichtungsdesign, Einsatzbedingungen und Qualitätssicherungsmerkmale bekannt sind.

Da die Beschichtung für stark reduzierende Bedingungen entworfen wurde, soll in einem weiteren Projekt ein Schutz vor hohen Sauerstoffpartialdrücken implementiert werden. Dies ermöglicht es Anund Abfahrprozesse an Luft durchzuführen ohne den Verlust der Schutzwirkung der intermetallischen Beschichtung gegen Metal Dusting zu riskieren.

## **13. Veröffentlichungen**

#### 13.1 Vorträge

- C. Geers, M. Galetz, M. Schütze "Influence of interdiffusion zones on the performance of coatings against coking and metal dusting", EFC Workshop 2012, Frankfurt am Main, 19.-21. September 2012.
- C. Geers, M. Galetz, M. Schütze "Investigation of the effect of the alloy 600 substrate for the stability of a Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> coating for metal dusting protection at 620°C", ICMCTF 2012, San Diego, CA, USA, 23.-27. April 2012.
- C. Geers, M. Schütze "Lifetime Extension of Alloys for Metal Dusting Applications", Proceedings EUROCORR 2011, Stockholm, Schweden, 04.-08. September 2011.
- C. Geers, M. Schütze "A new strategy against metal dusting", High Temperature Corrosion, Gordon-Kenan Research Seminar 2011, New London, NH, USA, 23.-24. July 2011.
- C. Geers, M. Schütze "Behaviour of nickel-tin coated high temperature materials exposed under metal dusting conditions", NACE Corrosion 2011, Houston, TX, USA, 13.-17. März 2011.

#### 13.2 Poster

- C. Geers, M. Schütze "An alternative coating solution to prevent coking and metal dusting under highly carbonaceous conditions", ECCE, 2011, Berlin.
- C. Geers, M. Schütze "A new strategy against metal dusting", Gordon Research Conference 2011, New London, NH, USA. (Best Student/Postdoc Poster-Award)
- C.Geers, M.Schütze; Ni-Sn Intermetallics as Inhibitors to Metal Dusting, 18. DECHEMA-Jahreskolloquium 2010, Frankfurt am Main.
- C.Geers, M.Schütze; Ni-Sn Intermetallics as Inhibitors to Metal Dusting, 19. DECHEMA-Jahreskolloquium 2011, Frankfurt am Main.
- C.Geers, M.Schütze; Influence of interdiffusion zones on the performance of coatings against coking and metal dusting, 1. Stiftungstag des DECHEMA-Forschungsinstituts, 2012, Frankfurt am Main.

#### **13.3** Zeitschriftenbeiträge

 C. Geers, M. Galetz, M. Schütze "Investigation of the effect of the alloy 600 substrate for the stability of a Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> coating for metal dusting protection at 620°C", Surf. Coat. Tech. 215, 2013, 2-6.

- C. Geers, M. Schütze "Lifetime Extension of Alloys for Metal Dusting Applications", Proceedings EUROCORR 2011, Stockholm, S.
- D.J. Young, J. Zhang, C. Geers, M. Schütze "Recent advances in understanding metal dusting: A review", Materials and Corrosion 62, 2011, 7-28.
- C. Geers, M. Schütze "Behaviour of nickel-tin coated high temperature materials exposed under metal dusting conditions", Proceedings NACE Corrosion 2011, Houston, TX, USA paper No. 18526.

### 13.4 Schutzrechte

Im Laufe des Projektes wurden keine Schutzrechte beantragt.

## 13.5 Doktorarbeit

Doktorarbeit von Frau Christine Geers, eingereicht an der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der RWTH Aachen, "Inhibition of coking and metal dusting on conventional alloys by using a nickel-tin intermetallic coating". Vorraussichtliche Veröffentlichung April 2013.

## Literaturverzeichnis

- 1. M. L. Holland, "Practical Experience With Countering Metal Dusting In A Methane Reforming Unit" NACE Corrosion 2001, Houston, TX, USA (2001).
- 2. M. L. Holland, H. J. de Bruyn, Int. J. Pres. Ves. & Piping 66, 125 (1995).
- 3. D.S Williams, R. Möller, H.J. Grabke, Ox. Met., 16, 253 (1981).
- 4. S. Matsumoto, Y. Nishiyama, H. Matsuo, "Improving Metal Dusting Resistance by Copper Addition to Nickel-Base Alloy for Syngas Production Plants", Proceedings of EUROCORR 2008, Edinburgh (2008).
- 5. S. Saadi et al., Surface Science 603, 762 (2009).
- 6. H. H. Stadelmaier, L. J. Hütter, Acta Metall. 7, 415 (1959).
- 7. *Metals Handbook Metallography, Structures and Phase Diagrams* (American Society for Metals, Metals Park, Ohio, ed. 8th edition, 1973).
- 8. S. Oberhauser, C. Strobl, G. Schreiber, C. Wuestefeld, D. Rafaja, *Surface and Coatings Technology* **204**, 2307 (2010).